



**SKRIPSI**

**BIOMARKA KETON DAN ASAM BATUBARA MIOSEN  
DARI PIT INUL SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR**

**HENDRA SISWANTO KUSUMA  
NRP 1410 100 043**

**Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc  
Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**



**SCRIPT**

**KETONE AND ACID BIOMARKERS OF MIOCENE  
COAL FROM PIT INUL SANGATTA, EAST  
KALIMANTAN**

**HENDRA SISWANTO KUSUMA  
NRP 1410 100 043**

**Advisor Lecturers  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc  
Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS DAN SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**

**BIOMARKA KETON DAN ASAM BATUBARA MIOSEN  
DARI PIT INUL SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR**

**SKRIPSI**

Disusun oleh:

**HENDRA SISWANTO KUSUMA**

**NRP 1410 100 043**

Surabaya, 29 Januari 2015

Menyetujui:

Dosen Pembimbing 1

Dosen Pembimbing 2

Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc

NIP. 19590215 198701 1 001

Dra. Yulfi Zetra, M.S.

NIP. 19600727 198701 2 001

Mengetahui:

Ketua Jurusan Kimia,

Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D

NIP. 19691017 199412 1 001

# **BIOMARKA KETON DAN ASAM BATUBARA MIOSEN DARI PIT INUL SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR**

**Nama : Hendra Siswanto Kusuma**  
**NRP : 1410100043**  
**Pembimbing : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc**  
**Dra. Yulfi Zetra, M.S**

## **ABSTRAK**

Batubara dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur terbentuk dari zaman Miosen termasuk dalam klasifikasi batubara muda. Karakter geokimia organik (biomarka) memberikan informasi kondisi batubara untuk pemanfaatan lebih lanjut. Batubara diekstraksi dengan pelarut diklorometana:metanol (93:7). Ekstrak bitumen yang diperoleh difraksinasi dengan kromatografi kolom untuk mendapatkan fraksi netral dan asam. Fraksi netral difraksinasi kembali dengan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk memperoleh senyawa keton. Komponen fraksi keton diidentifikasi sebagai *n*-nonadekan-2-on dan 15-sikloheksil-pentadeka-2-on yang diperkirakan hasil oksidasi dan siklisasi senyawa *n*-alkana oleh mikroba. Selain itu diidentifikasi juga keberadaan senyawa keton turunan amirin berupa olean-13(18)-en-3-on,  $\alpha$ -amiron, dan  $\beta$ -amiron yang banyak ditemukan pada tumbuhan darat tingkat tinggi. Fraksi asam dianalisa dengan kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) sebagai turunan metil ester. Biomarka asam diidentifikasi berupa karboksilat rantai panjang ( $C_{18}$ - $C_{30}$ ), yang didominasi oleh rantai karbon berat genap terhadap ganjil yang menggambarkan sumber bahan organik berasal dari tanaman tingkat tinggi. Diidentifikasi juga metil monoester bercabang dengan rantai karbon menengah ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) dan asam aromatik menandakan adanya kontribusi dari bakteri. Asam 3,4-seco-friedelan-3-oat yang teridentifikasi pada sampel menunjukkan kondisi lingkungan pengendapan oksidatif. Batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur diperkirakan terbentuk



dari tumbuhan darat dan keterlibatan bakteri selama proses diagenesis dengan kondisi lingkungan pengendapan cenderung bersifat oksidatif.

Kata kunci : batubara Miosen, biomarka, fraksi asam, fraksi keton, kromatografi



# KETONE AND ACID BIOMARKERS OF MIOCENE COAL FROM PIT INUL SANGATTA, EAST KALIMANTAN

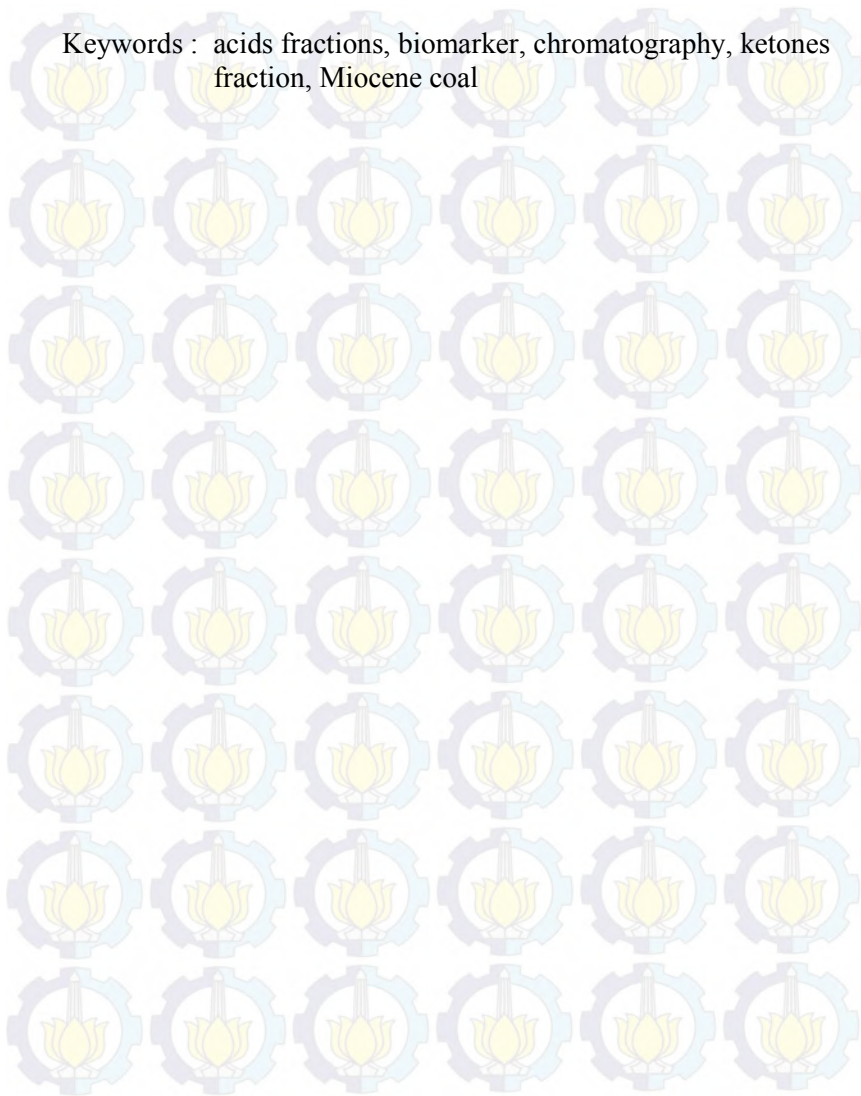
**Name** : Hendra Siswanto Kusuma  
**NRP** : 1410100043  
**Advisor Lecturers** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc  
Dra. Yulfi Zetra, M.S

## ABSTRACT

Lignite from Pit Inul Sangatta, East Kalimantan was formed during Miocene. Organic geochemical character (biomarker) can give information about coal descriptions for further utilization. Coal was extracted with dichloromethane: methanol (93:7) as a solvent. Bitumen extracts was fractionated by column chromatography to obtain neutral and acid fractions. Neutral fraction was further fractionated by thin layer chromatography (TLC) to obtain ketones. Components of the ketone fraction identified as *n*-nonadecan-2-one and 15-cyclohexyl-pentadeca-2-one expected from oxidation and cyclization of *n*-alkane by microbes. In addition, olean-13(18)-en-3-one and fridelan-3-one are present that inform the coal derive from terrestrial higher plants in oxic condition. Acid fraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) as methyl ester derivatives. Acid biomarkers identified in the form of normal methyl ester and branched methyl ester. Normal methyl esters (C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>) are dominated by even over odd carbon atom number that describes source of organic matters from higher plants. Methyl monoester with intermediate carbon chain (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) and aromatic carboxylic indicates contribution of bacteria. The presence of methyl 3,4-seco-fridelan-3-oic in studied sample shows the coal derive from terrestrial higher plants in oxidative depositional environment. Miocene coal from Pit Inul Sangatta, East Kalimantan was derived from terrestrial higher plants and

involvement of bacteria during diagenesis in oxidative depositional environment.

Keywords : acids fractions, biomarker, chromatography, ketones fraction, Miocene coal



## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah skripsi yang berjudul “**BIOMARKA KETON DAN ASAM BATUBARA MIOSEN DARI PIT INUL SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR**” dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc dan Dra. Yulfi Zetra, M.S, selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
2. Drs. Agus Wahyudi, M.S, selaku dosen wali yang telah memberikan bimbingan serta inspirasi selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
3. Kedua orang tua dan keluarga besarku yang selalu memberi dukungan dan doa.
4. Tim Riset Geokimia molekular: Ami, Anis, Tamyis, Titik, Jein, Opel, Randy, Ridho, Karaben, yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya.
5. Teman-teman C28 dan rekan-rekan seperjuangan yang selalu menemani dan berbagi semangat.
6. Teman-teman Genetika yang selalu menyemangati dan memberikan dukungannya.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga naskah skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 26 Januari 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK .....	v
ABSTRACT .....	vii
KATA PENGANTAR.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR .....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xvii
DAFTAR SINGKATAN.....	xviii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Permasalahan.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI.....	5
2.1 Batubara .....	5
2.1.1 Pengertian dan Kandungan Batubara .....	5
2.1.2 Proses Pembentukan Batubara .....	5
2.1.3 Klasifikasi Batubara .....	6
2.2 Geologi Sangatta, Kalimantan Timur.....	9
2.3 Geokimia Organik .....	10

2.4 Biomarka .....	11
2.4.1 Senyawa Keton.....	12
2.4.2 Senyawa Asam Karboksilat.....	17
2.5 Analisa Biomarka .....	22
2.5.1 Ekstraksi Soklet.....	22
2.5.2 Kromatografi .....	23
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	29
3.1 Alat dan Bahan .....	29
3.1.1 Alat .....	29
3.1.2 Bahan.....	29
3.2 Persiapan Alat dan Bahan.....	29
3.3 Ekstraksi Batubara.....	30
3.4 Fraksinasi Ekstrak Batubara .....	30
3.5 Pemisahan Fraksi Netral.....	31
3.6 Esterifikasi Fraksi Asam .....	32
3.7 Fraksinasi Hasil Esterifikasi.....	33
3.8 Analisa Fraksi Keton dan Fraksi Monoester .....	33
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	35
4.1 Analisa Kalori Batubara Pit Inul .....	35
4.2 Ekstraksi Batubara.....	35
4.3 Fraksinasi Ekstrak Batubara.....	35
4.4 Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Netral.....	37
4.5 Esterifikasi Fraksi Asam .....	37
4.6 Fraksinasi Sampel Ester dengan KLTP .....	38

4.7 Kandungan Senyawa Keton Batubara Pit Inul .....	38
4.7.1 Senyawa 2-alkanon.....	39
4.7.2 Senyawa Keton Turunan Amirin.....	42
4.7.3 Senyawa Fridelin.....	45
4.8 Kandungan Senyawa Asam Karboksilat sebagai Monoester Batubara Pit Inul .....	47
4.8.1 Senyawa Karboksilat Alifatik.....	47
4.8.2 Senyawa Karboksilat Aromatik.....	52
4.8.3 Senyawa Fridelanoat .....	54
4.9 Kajian Biomarka dan Peringkat Batubara Pit Inul .....	55
BAB V KESIMPULAN .....	57
5.1 Kesimpulan.....	57
5.2 Saran.....	57
DAFTAR PUSTAKA.....	59
LAMPIRAN.....	67

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Daftar senyawa biomarka keton dan asam serta ion fragmennya .....	28
-----------	---	----



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur molekul batubara lignit.....	7
Gambar 2.2	Struktur molekul batubara bituminus .....	8
Gambar 2.3	Struktur molekul batubara antrasit.....	9
Gambar 2.4	Peta geologi regional Sangatta.....	10
Gambar 2.5	Reaksi pembentukan 2-alkanon dari asam karboksilat .....	12
Gambar 2.6	Reaksi pembentukan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on dari fitol.....	13
Gambar 2.7	Reaksi pembentukan olean-13(18)-en-3-on dari diagenesis $\beta$ -amirin.....	14
Gambar 2.8	Reaksi pembentukan $\alpha$ -amiron dan $\beta$ -amiron....	15
Gambar 2.9	Reaksi oksidasi senyawa fridelan .....	16
Gambar 2.10	Reaksi pembentukan hopanon dari diagenesis hopanol .....	17
Gambar 2.11	Biosintesis asam karboksilat pada tanaman tingkat tinggi.....	18
Gambar 2.12	Jalur pembentukan asam iso-karboksilat .....	20
Gambar 2.13	Reaksi pembentukan 3,4-seco-friedelan-3-oat ..	21
Gambar 2.14	Skema alat ekstraksi soklet.....	23
Gambar 2.15	Skema alat kromatografi kolom.....	24
Gambar 2.16	Skema alat kromatografi lapis tipis .....	26
Gambar 2.17	Skema alat kromatografi gas .....	27
Gambar 3.1	Skema alat kromatografi kolom.....	31

Gambar 3.2	Skema pemisahan fraksi netral dengan kromatografi lapis tipis .....	32
Gambar 3.3	Skema pemisahan fraksi asam sebagai ester dengan kromatografi lapis tipis .....	33
Gambar 4.1	Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan $\text{BF}_3/\text{MeOH}$ .....	38
Gambar 4.2	Kromatogram ion total fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	39
Gambar 4.3	Fragmentogram $m/z$ 58 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	40
Gambar 4.4	Spektrum massa n-nonadeka-2-on.....	40
Gambar 4.5	Reaksi penataan ulang McLaferty pada 2-alkanon .....	40
Gambar 4.6	Fragmentogram $m/z$ 83 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	41
Gambar 4.7	Spektrum massa 15-sikloheksilpentadekan-2-on.....	41
Gambar 4.8	Reaksi pembentukan 2-alkanon dari alkana .....	42
Gambar 4.9	Fragmentogram $m/z$ 205 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	42
Gambar 4.10	Spektrum massa olean-13(18)-en-3-on.....	43

Gambar 4.11	Fragmentogram $m/z$ 218 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	44
Gambar 4.12	Spektrum massa $\alpha$ -amiron .....	44
Gambar 4.13	Spektrum massa $\beta$ -amiron .....	45
Gambar 4.14	Kromatogram massa $m/z$ 273 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	46
Gambar 4.15	Spektrum massa fridelin (fridelan-3-on) .....	46
Gambar 4.16	Kromatogram ion total fraksi asam sebagai monoester batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	47
Gambar 4.17	Fragmentogram $m/z$ 74 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	48
Gambar 4.18	Spektrum massa metil ikosanoat .....	49
Gambar 4.19	Spektrum massa metil henikosanoat .....	49
Gambar 4.20	Penataan ulang McLaferty gugus metil ester .....	49
Gambar 4.21	Reaksi pembentukan asam karboksilat dari alkana .....	50
Gambar 4.22	Spektrum massa metil 13-metiltetradekanoat .....	51
Gambar 4.23	Spektrum massa metil 15-metilheksadekanoat .....	52
Gambar 4.24	Fragmentogram $m/z$ 105 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	53

Gambar 4.25	Spektrum massa metil 6-toluilheksanoat .....	53
Gambar 4.26	Spektrum massa metil 7-toluilheptanoat .....	54
Gambar 4.27	Fragmentogram $m/z$ 273 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur .....	54
Gambar 4.28	Spektrum massa metil 3,4-seco-friedelan-3-ol .....	55



# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Batubara adalah salah satu sumber energi yang penting bagi dunia yang digunakan sebagai pembangkit listrik untuk menghasilkan listrik hampir 40% di seluruh dunia. Di banyak negara angka-angka ini jauh lebih tinggi: Polandia menggunakan batu bara lebih dari 94% untuk pembangkit listrik; Afrika Selatan 92%; Cina 77%; dan Australia 76%. Batu bara merupakan sumber energi yang mengalami pertumbuhan yang paling cepat di dunia di tahun-tahun belakangan ini lebih cepat daripada gas, minyak, nuklir, air dan sumber daya pengganti (World Coal Institute, 2005).

Cadangan batubara di Indonesia tersebar cukup luas di berbagai daerah yaitu di wilayah-wilayah Sumatera, Kalimantan, Sulawesi, Jawa, Maluku, dan Papua. Cadangan batubara Indonesia yang telah diketahui yaitu lebih dari 36,6 milyar ton. Sebanyak 71,6% diantaranya berada di Sumatera dan 27,8% berada di Kalimantan (Purwono, 2008).

Total sumber daya batubara di Kalimantan Timur sebesar 2.768 juta ton terdiri dari Sangatta 2.330 juta ton dan Bengalon 438 juta ton. Cadangan batubara yang berpotensi untuk dieksplorasi yaitu 567 juta ton terdiri dari Sangatta 398 juta ton dan Bengalon 169 juta ton. Cadangan batubara ini memiliki potensi yang besar karena tidak banyak diperhatikan oleh pemerintah maupun perusahaan. (Hutamadi dan Oesman, 2005).

Batubara yang berada di Kalimantan pada umumnya merupakan batubara yang terbentuk dari zaman Eosen dan Miosen. Kualitas batubara Miosen yang berada di daerah Kalimantan memiliki nilai kalori yang tinggi. Pada cekungan Kutai nilai kalori batubara berkisar 6200-6800 kkal/kg dan pada cekungan Tarakan berkisar 5800-6100 kkal/kg (Sutarno, 2013). Batubara yang berada di Pit

Inul Sangatta, Kalimantan Timur merupakan salah satu batubara yang terbentuk pada zaman Miosen, formasi Balikpapan dan berada pada cekungan Kutai. Batubara Pit Inul Sangatta digolongkan dalam batubara berperingkat rendah. Batubara pada formasi serta zaman pembentukan yang sama umumnya memiliki kualitas yang sama. Pada batubara Pit Inul Sangatta memiliki peringkat yang berbeda dibandingkan batubara yang berada pada satu cekungan dan zaman pembentukan yang sama (Hutamadi and Oesman, 2005). Perbedaan peringkat batubara Pit Inul menyiratkan bahwa batubara tersebut terpendam dalam kondisi lingkungan pengendapan yang berbeda. Asal usul, kematangan, dan lingkungan pengendapan batubara dapat diterangkan oleh biomarka (Tissot dan Welte, 1984).

Biomarka merupakan fosil molekul yaitu senyawa turunan dari organisme yang hidup pada zaman dahulu yang terdiri dari karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Senyawa tersebut dapat mengalami perubahan gugus fungsi selama proses diagenesis maupun katagenesis, namun kerangka karbonnya masih tersimpan secara utuh sehingga bisa ditelusuri asal-usulnya. Senyawa biomarka dapat digunakan untuk menentukan organisme yang terlibat selama proses sedimentasi serta kondisi lingkungan deposisi. Sumber bahan organik dari senyawa biomarka dapat berasal dari bakteri maupun tumbuhan tingkat tinggi (Peters dan Moldowan, 1993).

Salah satu senyawa biomarka yaitu golongan keton. Keberadaan senyawa keton dapat digunakan sebagai informasi sumber bahan organik, kondisi lingkungan pengendapan, dan kematangan batubara. Alkanon yang berupa metil keton dan etil keton merupakan biomarker hasil oksidasi alkana oleh mikroba selama proses diagenesis (Stefanova dkk., 2008). Keberadaan tumbuhan darat juga dapat diidentifikasi dengan keberadaan biomarka keton siklik berupa oleanon. Senyawa ini termasuk turunan dari senyawa oleana yang merupakan hasil diagenesis  $\beta$ -amirin (Alberdi dan Lopez, 2000; Burhan, 2007; Hanisch dkk., 2003). Senyawa alkanon berupa  $n$ -alkan-3-on dan  $n$ -alkan-4-on dapat dijadikan sebagai

indikator kematangan batubara. Senyawa ini banyak ditemukan pada batubara dengan kematangan tinggi (Tuo dan Li, 2005).

Biomarka dari batubara juga dapat dilihat dari senyawa asam karboksilat berupa asam lemak. Keberadaan asam lemak pada batubara dapat dijadikan sebagai informasi asal usul bahan organik, lingkungan pengendapan serta kematangan batubara. Asam karboksilat atau asam lemak dapat memberikan informasi tentang sumber bahan organik, kematangan, dan kondisi lingkungan. Asam karboksilat dengan rantai pendek  $C_{12}$ - $C_{20}$  menunjukkan bahan organik berasal dari lingkungan laut seperti alga dan bakteri. Sedangkan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi lingkungan darat dicirikan dari asam karboksilat rantai panjang  $C_{20}$ - $C_{30}$  yang didominasi atom C genap terhadap atom C ganjil. Keberadaan senyawa ini juga digunakan sebagai indikator kematangan batubara yang masih rendah, dimana senyawa tersebut memiliki kemiripan dengan senyawa yang ada pada lilin tanaman tingkat tinggi. Batubara dengan kematangan tinggi dapat diketahui dengan keberadaan asam karboksilat rantai panjang yang didominasi oleh atom C ganjil. Biomarka asam karboksilat dianalisa menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa sebagai metil ester melalui reaksi esterifikasi asam lemak dan fragmen ion diidentifikasi melalui puncak dasar yang spesifik pada kromatogram yang didapat (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Simoneit, 1977).

Penelitian sebelumnya tentang karakteristik geokimia pada batubara di Kalimantan Timur telah dilakukan (Subandi, 2014). Analisa biomarka yang dilakukan meliputi fraksi alifatik, aromatik, dan keton. Hasil penelitiannya diperoleh n-alkana rantai panjang  $C_{25}$ - $C_{31}$  dengan karbon ganjil yang lebih dominan dibandingkan karbon genap yang mengindikasikan bahwa batubara berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi dan belum matang.

Pengetahuan tentang biomarka mempunyai banyak fungsi yaitu dapat digunakan untuk mengetahui sumber material organik, dan kondisi lingkungan pengendapan. Informasi biomarka batubara dapat digunakan untuk pemanfaatan lebih lanjut. Hal tersebut mendorong peneliti untuk melakukan penelitian tentang karakter



batubara Miosen pada Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur melalui studi biomarka.

## **1.2 Permasalahan**

Permasalahan pada penelitian ini adalah mengapa batubara dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur memiliki peringkat rendah dibandingkan dengan batubara yang berasal dari formasi, cekungan, dan zaman pembentukan yang sama.

## **1.3 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari data karakteristik yang berupa komposisi senyawa biomarka dalam batubara Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur sehingga dapat menjelaskan perbedaan peringkat dengan batubara lain pada formasi, cekungan, dan zaman pembentukan yang sama.

## **1.4 Batasan Masalah**

Batasan masalah pada penelitian ini yaitu sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur. Komponen yang dikaji adalah biomarka fraksi keton dan fraksi asam.

## **1.5 Manfaat**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat dijadikan sebagai pengetahuan di bidang geokimia organik dan referensi bagi penelitian di bidang yang sama.



## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Batubara**

##### **2.1.1 Pengertian dan Kandungan Batubara**

Batubara merupakan bahan bakar fosil yang merupakan batuan sedimen yang dapat terbakar. Batubara terbentuk dari material organik terutama dari sisa-sisa tumbuhan yang terbentuk melalui proses pembatubaraan. Proses pembentukannya membutuhkan waktu yang sangat lama dan melibatkan proses geologi (Killops dan Killops, 1993; Rizqi, 2012; Tissot dan Welte, 1984).

Batubara terdiri dari unsur karbon, hidrogen, oksigen dan beberapa sulfur serta nitrogen. Perbandingan antara atom C dan H dapat menunjukkan kematangan dari batubara. Adanya oksigen dalam batubara dapat berupa gugus karboksil, keton, hidroksil (fenolat dan alkohol) dan gugus metoksi. Nitrogen dalam batubara dapat ditemukan dalam bentuk gugus amina dan dalam cincin aromatik seperti piridil (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984; Walker dan Mastalerz, 2004).

##### **2.1.2 Proses Pembentukan Batubara**

Proses pembentukan batubara dapat dibagi menjadi tiga tahap berdasarkan suhu dan kedalaman pembentukannya, yaitu:

###### **1. Diagenesis**

Diagenesis merupakan tahap awal dari proses degradasi bahan-bahan organik dari makhluk hidup yang berlangsung pada kedalaman kurang dari 700m dengan suhu sekitar 50°C. Proses yang terjadi adalah polikondensasi konstituen organik menjadi geopolimer yang ditandai dengan pemutusan ikatan heteroatom, beberapa gugus fungsi molekul CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Selama tahap diagenesis bahan humat yang merupakan pembentuk batubara akan menjadi komponen yang lebih sederhana dengan adanya bakteri pendegradasi (Tissot dan Welte, 1984).

## 2. Katagenesis

Proses katagenesis adalah tahap sedimentasi yang terjadi pada kedalaman sampai 6000 m di bawah permukaan tanah. Kenaikan suhu dari 50-150°C dengan tekanan mencapai 1500bar. Pada kondisi ini tidak ada keterlibatan mikroorganisme sehingga yang berpengaruh besar terhadap proses pembatubaraan adalah kondisi geologi seperti suhu dan tekanan. Selama tahap ini terjadi modifikasi senyawa organik, pemadatan sedimen, pengurangan kadar air, penurunan porositas, dan permeabilitas. Pada tahap awal katagenesis bahan humat akan menjadi batubara muda. Akibat proses geologi yang terus berlangsung kandungan hidrokarbon dari batubara semakin lama semakin tinggi dan teksturnya semakin keras. Pada akhir tahap katagenesis batubara mulai membentuk batubara antrasit (Tissot dan Welte, 1984).

## 3. Metagenesis

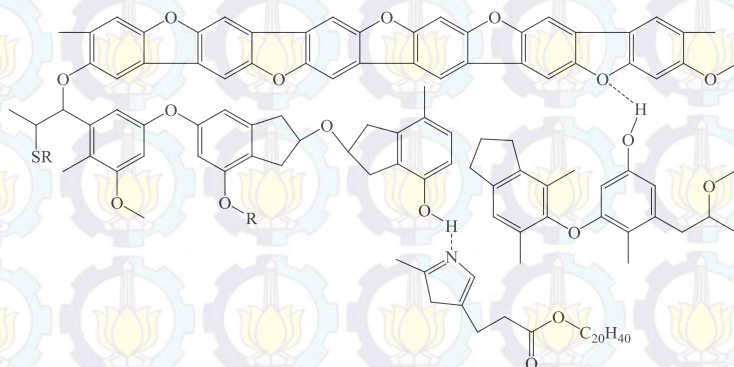
Tahap terakhir yaitu metagenesis yang terjadi pada kedalaman di atas 6000 m dengan suhu yang semakin tinggi mencapai 200°C. Pada tahapan ini batubara bertransformasi membentuk antrasit. Kondisi suhu dan tekanan yang semakin tinggi membuat tekstur batubara semakin padat dan keras. Pada akhir tahap metagenesis dihasilkan residu karbon dan metana (Tissot dan Welte, 1984).

### 2.1.3 Klasifikasi Batubara

Batubara dapat digolongkan menjadi dua jenis berdasarkan kandungan karbon dan kelembabannya yaitu batubara kualitas rendah dengan tekstur yang lunak dan batubara kualitas tinggi dengan tekstur keras. Batubara kualitas rendah memiliki nilai kalor yang kecil dan kelembaban yang masih tinggi sehingga penggunaannya sebagai bahan bakar lebih sedikit dibandingkan batubara keras. Batubara dengan kualitas rendah meliputi batubara muda/*brown coal* dan Sub-bituminus. Sedangkan yang digolongkan dalam jenis batubara keras yaitu bituminus dan antrasit (World Coal Institute, 2005).

Batubara muda atau dapat disebut sebagai jenis lignit terbentuk pada tahap awal pembentukan batubara. Butiran yang terbentuk masih belum teratur sehingga biasanya disebut juga sebagai batubara *soft brown coal* atau lignit (Killops dan Killops, 1993).

Batubara jenis ini memiliki kandungan volatil yang tinggi 53-63%. Tingkat kelembaban batubara lignit berkisar 30-75%. Sedangkan kandungan karbon tetapnya hanya sekitar 37-47%. Struktur dari batubara jenis lignit (Gambar 2.1) menunjukkan bahwa gugus metoksi, karbonil, karboksil, dan eter masih banyak. Ikatan ini bersifat lemah sehingga membuat batubara bersifat rapuh (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).



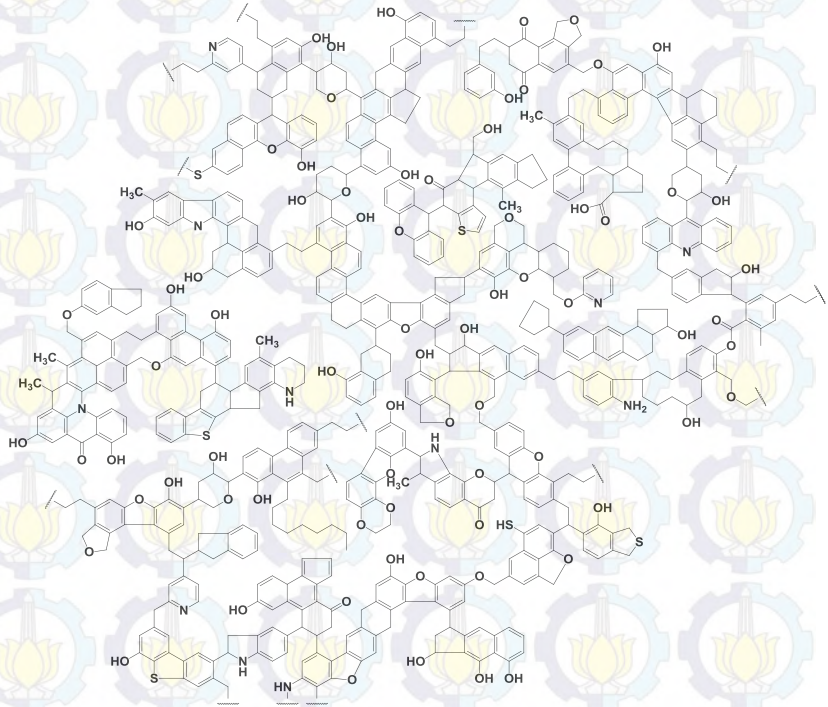
Gambar 2. 1 Struktur molekul batubara lignit (Hatcher dkk., 1981)

Batubara jenis bituminus terbentuk melalui pemendaman bahan-bahan organik dengan waktu yang lebih lama dengan tekanan yang lebih tinggi di dalam tanah. Butiran batubara yang terbentuk lebih padat dan mulai mengeras. Batubara jenis ini mulai mencapai tahap pematangan (Killops dan Killops, 1993). Struktur molekul batubara bituminus (Gambar 2.2) mengalami perubahan struktur membentuk ikatan yang lebih kuat sebagai cincin hidrokarbon. Gugus karbonil, karboksil, dan eter semakin berkurang seiring bertambahnya tekanan, suhu dan waktu pengendapan batubara. Berdasarkan diagram Van krevelen diketahui bahwa rasio atom H/C pada batubara bituminus berkisar 0,5-1 dan O/C dari 0,1-0,25 (Davis dkk., 2007; Schenck, 2008; Tissot dan Welte, 1984).

Jenis batubara yang terbentuk pada akhir proses pembatubaraan adalah jenis batubara antrasit. Batubara ini memiliki kadar karbon yang paling tinggi, yaitu berkisar antara 86% - 98%. Butiran batubara antrasit kompak dan keras. Struktur

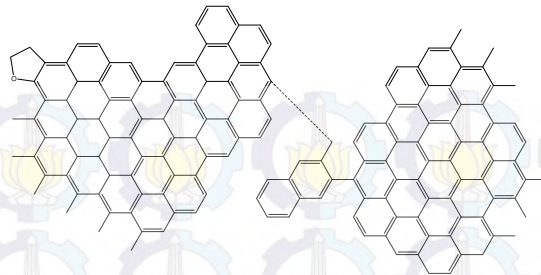


molekul dari antrasit (Gambar 2.3) menunjukkan bahwa gugus hidrokarbon yang berikatan dengan oksigen semakin sedikit. Rasio H/C batubara antrasi yaitu  $\leq 0,5$  dan O/C  $\leq 0,1$  berdasarkan diagram Van Krevelen (Killops dan Killops, 1993; Spiro dan Kosky, 1982; Tissot dan Welte, 1984).



Gambar 2. 2 Struktur molekul batubara bituminus (Shinn, 1984)





Gambar 2. 3 Struktur molekul batubara antrasit (Spiro dan Kosky, 1982)

## 2.2 Geologi Sangatta, Kalimantan Timur

Kawasan pertambangan batubara terletak 120 km di arah timur laut Samarinda atau berjarak 200 km dari Balikpapan. Wilayah eksplorasi, penambangan, dan pemasaran batubara seluas 90,960 Ha meliputi wilayah Sangatta dan Bengalon. Di daerah Sangatta terdapat dua kelompok potensi batubara utama, yaitu potensi batubara Pinang dan Melawan. Daerah Sangatta membentang di antara sungai Bengalon dan sungai Sangatta. Kedua sungai ini bermuara ke arah timur menuju selat Makasar. Daerah ini didominasi oleh perbukitan bergelombang dengan elevasi tertinggi mencapai 330 meter di atas permukaan laut yang merupakan puncak dari Pinang Dome. Daerah yang berada di sekitar Pinang Dome memiliki relief yang cukup tajam dengan kemiringan lereng yang relatif curam. Daerah-daerah yang tersebar di sekitar Pinang Dome memiliki morfologi yang bergelombang, terdapat perbukitan kecil dan relatif datar di bagian selatan (Priyanti, 2014).

Total sumber daya batubara di Kalimantan Timur yang diketahui pada 2005 sebesar 2.768 juta ton terdiri dari Sangatta 2.330 juta ton dan Bengalon 438 juta ton. Cadangan batubara yang berpotensi untuk dieksplorasi yaitu 567 juta ton terdiri dari Sangatta 398 juta ton dan Bengalon 169 juta ton. Menurut tinjauan konservasi, jumlah atau prosentase sumber daya yang menjadi cadangan sangat kecil menjadi catatan yang perlu mendapat perhatian semua pihak, baik dari perusahaan, maupun pemerintah. Hal ini menjadikan bahan galian tertinggal masih berjumlah cukup besar. Cadangan ini

berada di lapisan bawah sehingga diperlukan penambangan tambang dalam (Hutamadi dan Oesman, 2005).

Geologi Sangatta termasuk dalam Formasi Balikpapan (Gambar 2.4). Ciri khas dari formasi ini yaitu merupakan pasir, lempung, lanau, dan tuf. Pada perselingan batupasir kuarsa, lempung, dan lanau memperlihatkan struktur silang dan perairan. Mengandung sisipan batubara dengan ketebalan antara 20-40 cm. Lempung berwarna kelabu, getas, mengandung muskovit, bitumen dan oksida besi. Kandungan fosil menunjukkan umur Miosen Tengah-Miosen Akhir. Tebal formasi  $\pm 2000$  meter, dengan lingkungan pengendapan muka-dataran delta. Formasi ini tertindih selaras oleh Formasi Kampungbaru (Sukardi dkk., 1995).



Gambar 2. 4 Peta geologi regional Sangatta

### 2.3 Geokimia Organik

Geokimia organik merupakan ilmu yang mempelajari tentang kejadian, komposisi, asal-usul, dan keberadaan senyawa organik di dalam atau dari batuan dan sedimen. Batuan atau sedimen tersebut dapat berupa batubara yang merupakan hasil pengendapan dari

material organik yang berasal dari makhluk hidup (Kvenvolden, 2008).

Penelitian tentang geokimia organik dimulai dari penelitian tentang petroleum dan batubara yang merupakan bidang ilmu yang melibatkan kimiawan dan ahli geologi. Hal ini juga didasari oleh kebanyakan permasalahan geologi secara penelitian dilakukan dengan metode kimia. Pada tahun 1947, D.W. van Krevelen yang merupakan direktur perusahaan pertambangan saat itu mengemukakan bahwa dasar pengetahuan tentang kimia batubara dibutuhkan dalam memahami bagaimana itu terbentuk dan sangat potensial dalam bidang industri. Salah satu penemuannya yaitu diagram Van Krevelen yang menjelaskan tentang hubungan kematangan material organik dengan keterlibatan cairan dan senyawa kimia pada residu bahan organik di dalam batubara (Schenck, 2008).

## **2.4 Biomarka**

Biomarka merupakan fosil molekul yaitu senyawa yang berasal dari organisme yang hidup pada zaman dahulu yang terdiri dari karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Senyawa tersebut dapat mengalami perubahan gugus fungsi selama proses diagenesis maupun katagenesis, namun kerangka karbonnya masih tersimpan secara utuh sehingga bisa ditelusuri asal-usulnya. (Peters dan Moldowan, 1993).

Biomarka merupakan penanda biota yang ditemukan dalam sedimen, minyak bumi, maupun batubara. Keberadaan suatu biota dapat diketahui dari molekul atau senyawa yang mengalami proses deposisi selama proses sedimentasi. Proses deposisi dapat terjadi akibat proses biologis dari bakteri pengurai dan juga proses geologi seperti tekanan dan suhu. Senyawa biomarka dapat digunakan untuk menentukan organisme yang terlibat selama proses sedimentasi serta kondisi lingkungan deposisi. Sumber bahan organik dari senyawa biomarka dapat berasal dari bakteri maupun tanaman tingkat tinggi (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).

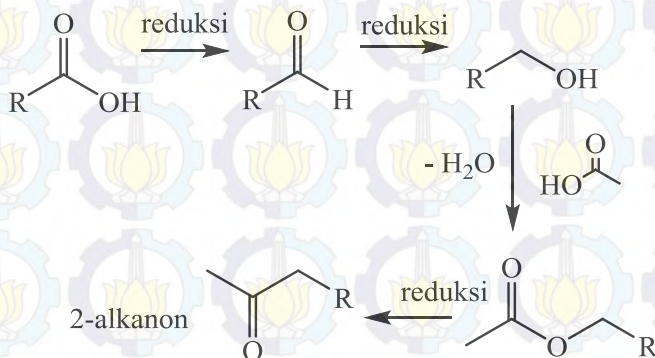


### 2.4.1 Senyawa Keton

Keberadaan senyawa keton digunakan sebagai indikator sumber dan kondisi lingkungan pengendapan bahan organik. Salah satu contoh senyawa biomarka golongan keton yaitu alkanon yang dapat berupa metil keton [1] dan etil keton [2]. Biomarka metil keton merupakan hasil oksidasi alkana oleh mikroba yang banyak terdapat di tanah (Jaraula dkk., 2010; Ourisson dkk., 1979; Tuo dan Li, 2005).



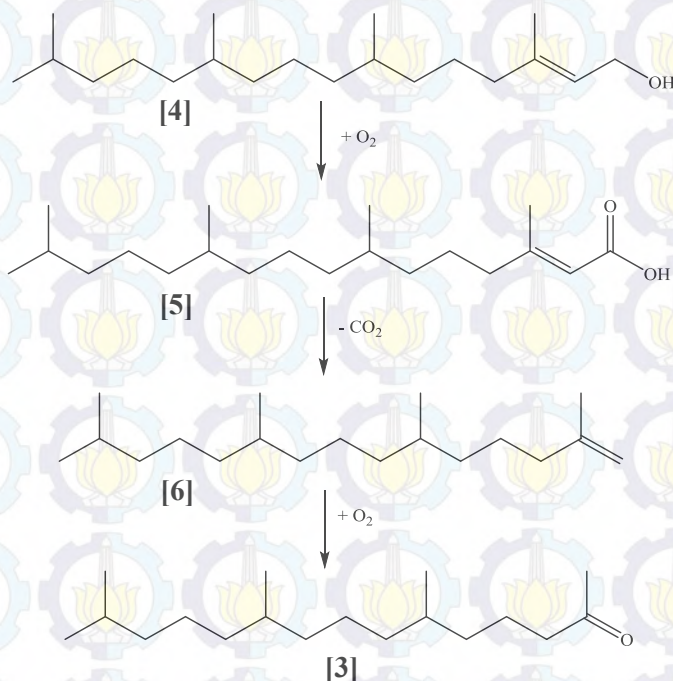
Dalam lilin tumbuhan tingkat tinggi, banyak dijumpai alkanon rantai tengah  $\text{C}_{23}\text{-C}_{33}$  dengan didominasi atom C ganjil (Tuo dan Li, 2005) dan kemungkinan menunjukkan bahwa senyawa tersebut dapat disintesis melalui reaksi perpanjangan dari prekursor asam lemak yang cocok yang dilanjutkan dengan reaksi dekarboksilasi (Volkman dkk., 1980). Terjadinya dekarboksilasi oksidatif pada  $n$ -asam lemak atau oksidasi alkohol juga bisa menghasilkan metil keton (Gambar 2.5) (Lehtonen dan Ketola, 1990; Smith dan March, 2007).



Gambar 2. 5 Reaksi pembentukan 2-alkanon dari asam karboksilat



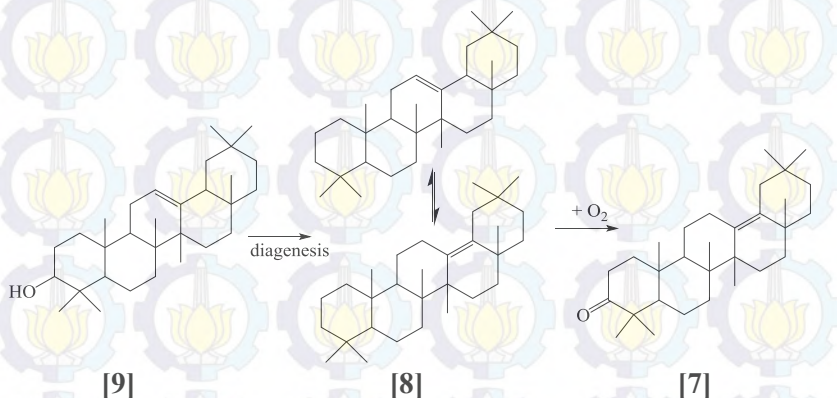
Senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on [3] cukup umum di alam yang terjadi secara luas dalam sampel sedimen dan air kolom bahan partikulat. Rontani (1992) mengusulkan keton isoprenoid ini dapat diproduksi dari fitol bebas [4], oleh degradasi bakteri dan oksidasi *photosensitized*. Jalur pembentukan keton yang lain yaitu oleh oksidasi *photosensitized* beberapa isoprenoid hidrokarbon seperti pristana dan fitana. Pada kondisi lingkungan yang oksidatif senyawa fitol [4] akan membentuk asam fitanoat [5]. Dekarboksilasi pada asam fitanoat [5] menghasilkan pristena [6] yang selanjutnya akan membentuk senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on [3] (Gambar 2.6) (Rontani dkk., 1992).



Gambar 2. 6 Reaksi pembentukan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on dari fitol

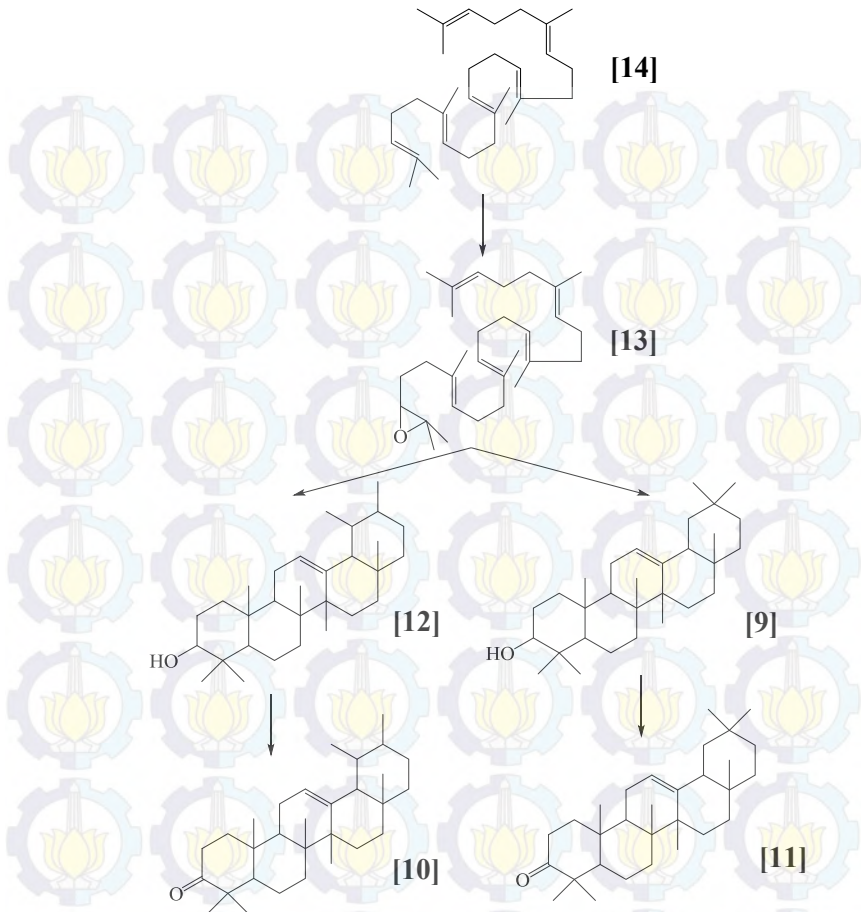
Keberadaan tumbuhan darat dapat diidentifikasi oleh keberadaan biomarka keton siklik. Oleanon (olean-13(18)-en-3-on) [7] dikenali dengan fragmetogram  $m/z$  205. Senyawa ini adalah turunan dari

senyawa oleanan [8] yang merupakan hasil diagenesis dari  $\beta$ -amirin [9] yang melimpah pada tumbuhan darat (Gambar 2.7) (Alberdi dan Lopez, 2000; Burhan, 2007; Hanisch dkk., 2003).



Gambar 2.7 Reaksi pembentukan olean-13(18)-en-3-on dari diagenesis  $\beta$ -amirin

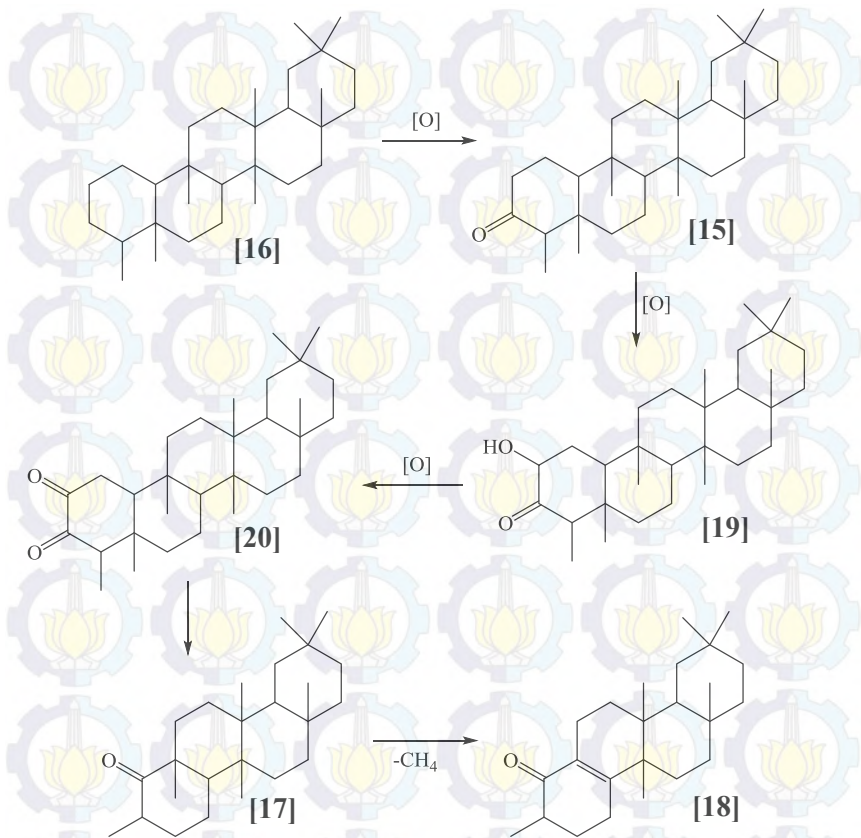
Biomarka keton yang juga menunjukkan sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi adalah senyawa amiron. Senyawa ini terdiri dari  $\alpha$ -amiron [10] dan  $\beta$ -amiron [11]. Senyawa  $\alpha$ -amiron [10] berasal dari  $\alpha$ -amirin [12] sedangkan  $\beta$ -amiron [11] berasal dari  $\beta$ -amirin [9]. Kedua senyawa ini berasal dari satu sumber yang sama yaitu oksida squalena [13] yang mengalami siklisasi. Senyawa squalena [14] merupakan senyawa yang ditemukan pada epidermis daun pada tumbuhan tingkat tinggi (Bakar dkk., 2011; Fang Yu dkk., 2013). Reaksi pembentukan  $\alpha$ -amiron [10] dan  $\beta$ -amiron [11] ditunjukkan Gambar 2.8.



Gambar 2. 8 Reaksi pembentukan  $\alpha$ -amiron dan  $\beta$ -amiron

Senyawa turunan fridelan dalam bentuk keton ditemukan pada lingkungan pengendapan yang oksidatif. Senyawa fridelan-3-on (fridelin) [15] terbentuk akibat oksidasi dari fridelan [16] secara langsung. Keberadaan senyawa ini banyak ditemukan pada sedimen yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi di daerah lingkungan tropis. Pada beberapa kondisi senyawa fridelin [15] akan memutus satu cincin membentuk senyawa norfridelan-10-on [17] dan norfridel-8-en-10-on [18] melalui pembentukan cerin [19]

dan fridelan-2,3-on [20] terlebih dahulu (Bakar dkk., 2011). Reaksi oksidasi senyawa fridelan [16] ditunjukkan pada Gambar 2.9.

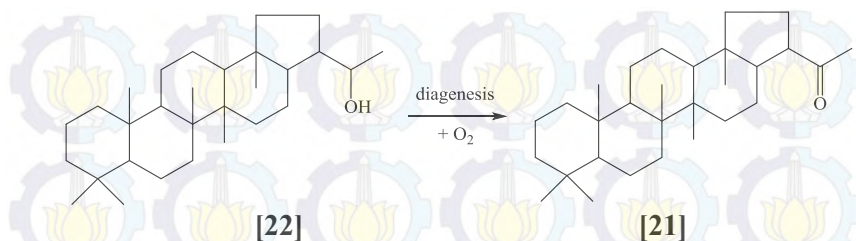


Gambar 2. 9 Reaksi oksidasi senyawa fridelan

Senyawa triterpen pentasiklik keton seperti hopanon [21] menunjukkan asal usul bahan organik serta kondisi lingkungan yang oksidatif. Hopanon merupakan senyawa hasil oksidasi hopanol [22] (Gambar 2.10) akibat adanya aktivitas bakteri aerobik seperti metiltrop. Selain itu, hopanon [21] juga digunakan untuk menunjukkan tingkat kematangan termal suatu sedimen. Hal ini karena proses pembentukan hopanon bisa berasal dari hasil



isomerisasi diplopten melalui proses diagenesis (Burhan dkk., 2002; Ourisson dkk., 1979).

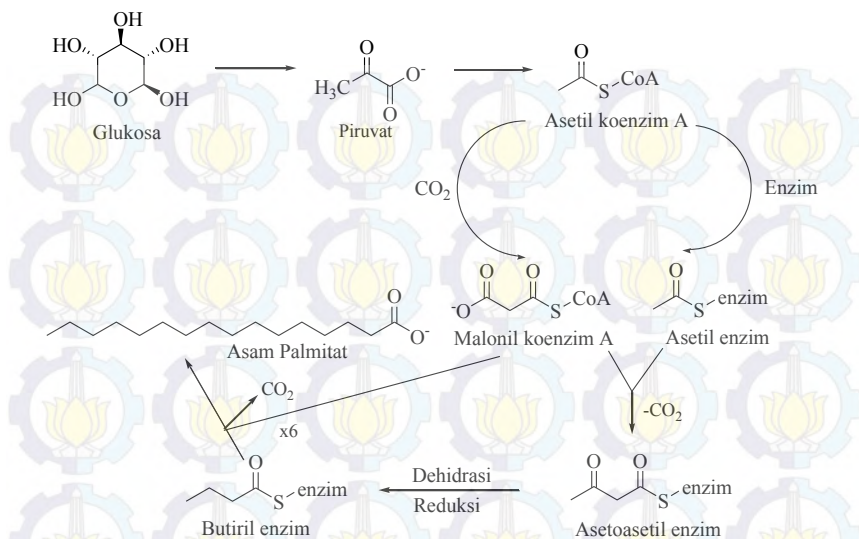


Gambar 2. 10 Reaksi pembentukan hopanon dari diagenesis hopanol

#### 2.4.2 Senyawa Asam Karboksilat

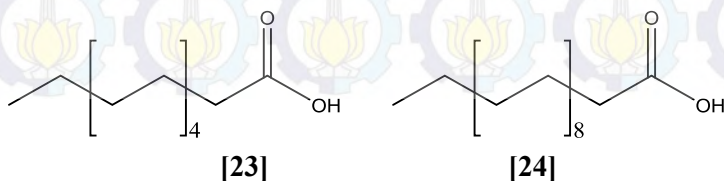
Senyawa asam karboksilat atau asam lemak meliputi asam lemak alifatik, isoprenoid, aromatik, monosiklik, dan polisiklik. Perkembangan di spektroskopi massa memberikan informasi baru tentang struktur biomarka asam dalam minyak bumi atau sedimen. Biomarka asam karboksilat dianalisa menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa sebagai metil ester melalui reaksi esterifikasi asam lemak. Fragmen ion diidentifikasi melalui puncak dasar yang spesifik pada kromatogram (Fabińska dan Kurkiewicz, 2013; Parrish dkk., 2000).

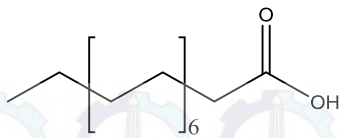
Asam lemak alifatik banyak ditemukan di alam dari hewan dan tumbuhan yang dihasilkan melalui jalur biosintesis yang sama dengan jalur biosintesis alkana. Asam lemak tersebut dihasilkan dari prekursor glukosa dengan adanya CO<sub>2</sub> dan enzim, yang selanjutnya terjadi reaksi dekarboksilasi untuk membentuk asetoasetil enzim, kemudian mengalami reaksi reduksi yang disertai dengan terjadinya dehidrasi untuk membentuk asam karboksilat. Asam lemak yang ditemukan dalam tumbuhan ataupun hewan cenderung merupakan asal lemak dengan jumlah atom karbon genap akibat penambahan 2 atom karbon dari asetat (Gambar 2.11) (Matsuda dan Koyama, 1977).



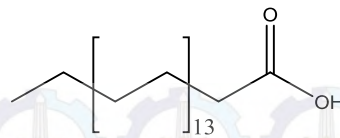
Gambar 2. 11 Biosintesis asam karboksilat pada tanaman tingkat tinggi

Biomarka asam karboksilat alifatik jenuh memberikan informasi tentang sumber bahan organik. Asam karboksilat rantai  $\text{C}_{12}$  [23] sampai  $\text{C}_{20}$  [24] yang didominasi  $\text{C}_{16}$  [25] dengan intensitas jumlah atom karbon genap yang lebih besar terhadap ganjil merupakan karakteristik dari bahan organik laut seperti alga, plankton, dan bakteri. Senyawa ini banyak ditemukan pada dinding sel bakteri (Parrish dkk., 2000). Sedangkan bahan organik dari lingkungan darat dicirikan dengan munculnya asam karboksilat rantai panjang  $\text{C}_{20}$  [24] sampai  $\text{C}_{30}$  [26] yang didominasi  $\text{C}_{24}$  [27] atau  $\text{C}_{28}$  [28] dengan intensitas jumlah atom karbon genap yang lebih besar terhadap atom karbon ganjil (Cranwell, 1974; Simoneit, 1977).





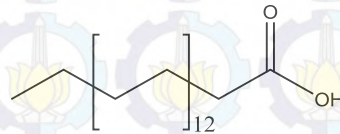
[25]



[26]

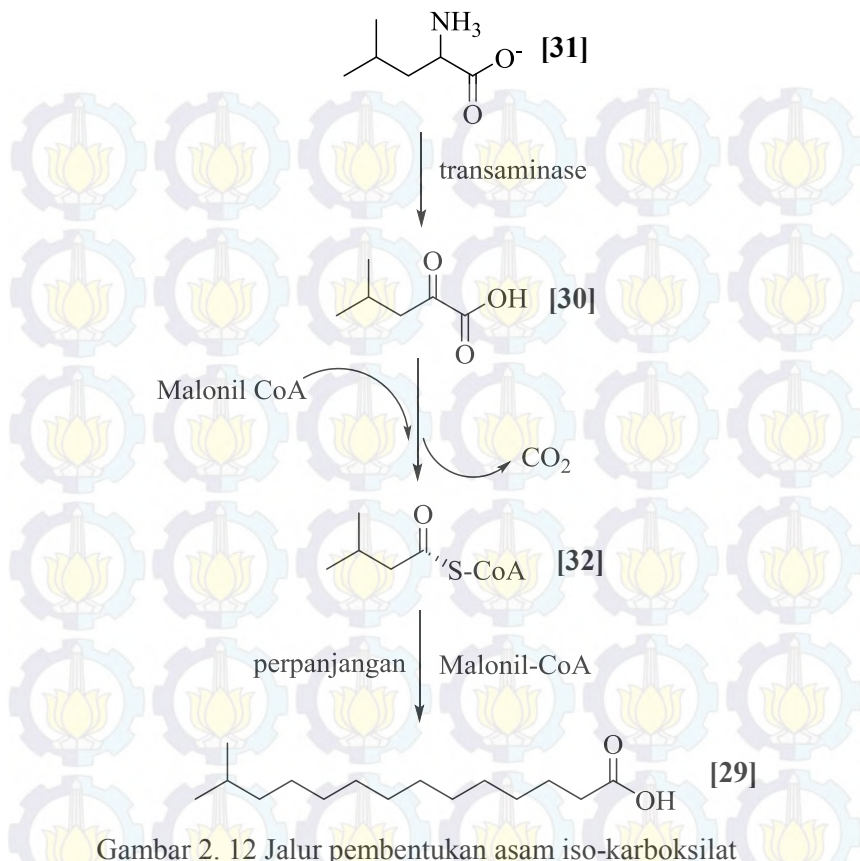


[27]



[28]

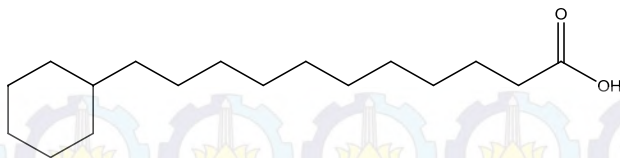
Biomarka asam alkanoat bercabang seperti 13-metil tetradekanoat [29] terbentuk dari asam  $\alpha$ -ketoisokaproat [30] sebagai bahan utamanya dengan melibatkan rantai pendek ester asil-CoA. Asam  $\alpha$ -ketoisokaproat [30] diturunkan dari transaminasi dan dekarboksilasi dari leusin [31] untuk pembentukan asam 13-metil tetradekanoat [29]. Dekarboksilasi leusin [31] menghasilkan 2-metilpropanil-CoA [32] untuk membentuk asam iso- dengan jumlah rantai karbon ganjil seperti 13-metil tetradekanoat [29]. Dekarboksilasi dari senyawa prekursor tersebut terjadi dengan melibatkan enzim *branched-chain  $\alpha$ -keto acid decarboxylase* (BCKA) (Gambar 2.12). Fungsi malonil-CoA dalam biosintesis tersebut adalah sebagai perpanjangan rantai dari asam lemak bercabang yang disintesis. Produk utama yang dihasilkan dari proses tersebut adalah asam lemak bercabang dengan panjang rantai antara 12-17 yang cenderung memiliki komposisi yang seragam dan merupakan senyawa karakteristik yang ditemukan pada bakteri (Matsuda dan Koyama, 1977).



Gambar 2. 12 Jalur pembentukan asam iso-karboksilat

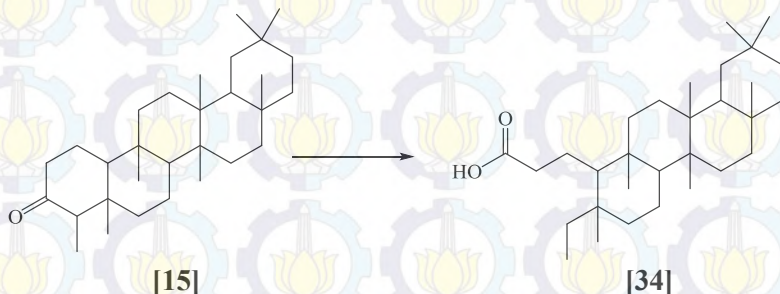
Biomarka asam karboksilat yang sering dijumpai dalam minyak bumi atau bahan fosil lainnya adalah asam sikloheksil undekanoat [33]. Keberadaan dari senyawa tersebut memberikan informasi adanya keterlibatan bakteri *Alicyclobailus spp.* Bakteri tersebut merupakan bakteri pembentuk spora, termasuk dalam bakteri termofilik-asidofilik (Rodrigues dkk., 2005).





[33]

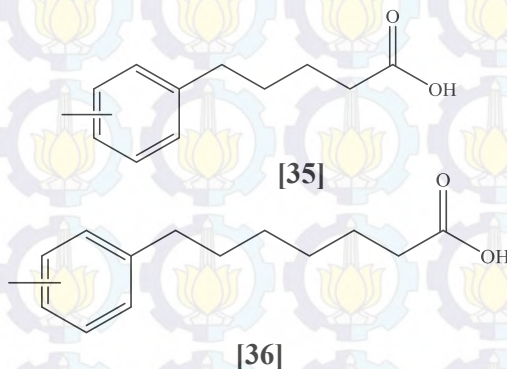
Senyawa turunan fridelan dalam bentuk asam fridelanoat dapat digunakan sebagai biomarka kondisi lingkungan pengendapan sedimen atau batubara. Senyawa asam 3,4-seco-friedelan-3-oat [34] ditemukan pada lingkungan pengendapan yang oksidatif. Senyawa ini dihasilkan dari oksidasi fridelin [15] yang merupakan turunan fridelan. Keberadaan senyawa ini juga mengindikasikan bahwa sumber bahan organik sedimen atau batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi pada lingkungan tropis (Bakar dkk., 2011). Reaksi pembentukan senyawa 3,4-seco-friedelan-3-oat [34] dapat dilihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2. 13 Reaksi pembentukan 3,4-seco-friedelan-3-oat

Biomarka asam karboksilat aromatik seperti alkil benzena rantai pendek misalnya 5-toluilpentanoat [35] dan 7-toluilheptanoat [36] diketahui berasal dari oksidasi hidrokarbon monoaromatik. Alkil benzena (C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>) merupakan produk dari kerogen yang terbentuk selama proses pirolisis melalui reaksi siklisasi atau aromatisasi dan diperkirakan dari turunan protein (Garcette-Lepecq dkk., 2000; Saputri, 2014). Biomarka alkil benzena juga dapat berasal dari mikroorganisme dengan prekursor senyawa karotenoid diaromatik. Pembentukan senyawa alkil benzena berasal dari proses alterasi

senyawa karotenoid sebagai hasil produk diagenesis. Senyawa karotenoid diaromatik merupakan komponen yang dapat ditemukan pada bakteri hijau belerang fotosintetik famili *Chlorobiaceae* (Summons dan Powell, 1987).



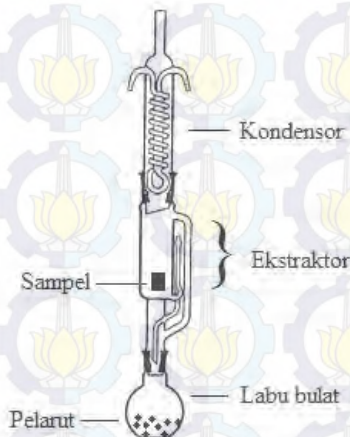
## 2.5 Analisa Biomarka

Penentuan biomarka dari suatu cuplikan dapat dilakukan dengan beberapa cara. Pertama dilakukan pemisahan fraksi hidrokarbon dengan metode ekstraksi dan kromatografi, kemudian proses analisa menggunakan kromatografi gas spektroskopi massa dan perbandingan isotop untuk menentukan senyawa yang terdapat dalam cuplikan tersebut (Li dkk., 1995).

### 2.5.1 Ekstraksi Soklet

Ekstraksi soklet adalah ekstraksi padat-cair yang digunakan untuk memisahkan senyawa analit yang terdapat pada padatan dengan menggunakan pelarut organik. Prinsip ekstraksi soklet didasarkan pada sifat kepolaran senyawa yang dipisahkan. Kelebihan metode ekstraksi ini yaitu ekstraksi dapat dilakukan secara kontinu. Sedangkan kerugian dari menggunakan metode ini yaitu pelarut yang digunakan harus mudah menguap. Ekstraksi soklet ini umumnya digunakan untuk ekstraksi senyawa yang stabil terhadap panas (Christian, 2004). Skema alat ekstraksi soklet dapat dilihat pada Gambar 2.14.

Penggunaan metode ekstraksi soklet banyak digunakan dalam pemisahan ekstrak bitumen dalam sampel batubara. Devic dan Popovic, (2013) menggunakan metode ini untuk mendapatkan ekstrak bitumen pada batubara yang berasal cekungan Serbia. Pelarut yang dapat digunakan untuk memperoleh ekstrak bitumen batubara yaitu diklorometana:metanol (2:1) (Strong dkk., 2012), diklorometana:metanol (93:7) (Farhaduzzaman dkk., 2012; Muhammad dan Abbott, 2013), aseton:metanol:kloroform (47:23:30) (Amijaya dkk., 2006), ataupun kloroform (Kuangzong dkk., 1994).



Gambar 2. 14 Skema alat ekstraksi soklet

### 2.5.2 Kromatografi

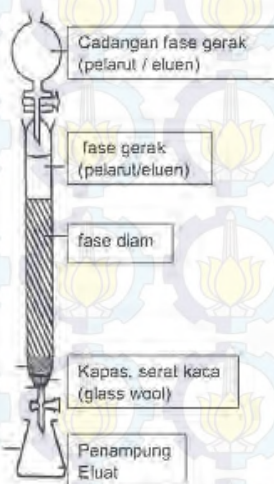
Kromatografi merupakan metode pemisahan suatu senyawa berdasarkan kepolaran. Senyawa yang memiliki kepolaran yang sama akan terbawa bersama eluen. Sedangkan bagian yang lain akan tertahan. Kromatografi memiliki dua komponen utama dalam pemisahannya. Komponen pertama adalah fasa diam. Fasa diam merupakan bagian yang menahan senyawa yang tidak larut atau terbawa bersama eluen. Fasa diam merupakan bagian yang berfungsi untuk mengabsorpsi senyawa yang kepolarannya sama dengan fasa diam yang digunakan. Komponen kedua yaitu fasa gerak. Fasa gerak merupakan bagian yang membawa senyawa



dengan kepolaran yang diinginkan (Harvey, 2000). Beberapa macam pemisahan kromatografi yaitu:

### 2.5.2.1 Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom merupakan metode kromatografi padat-cair. Pada kromatografi kolom fasa diam diletakkan dalam kolom kaca dan eluen dilewatkan melawan gravitasi (Harvey, 2000). Skema alat kromatografi kolom dapat dilihat pada Gambar 2.15.



Gambar 2. 15 Skema alat kromatografi kolom

Fasa diam yang sering digunakan dalam kromatografi kolom adalah silika gel ataupun alumina. Sedangkan fasa gerak didasarkan pada kepolaran senyawa yang ingin dipisahkan. Contohnya untuk memisahkan senyawa yang bersifat polar maka digunakan eluen yang bersifat polar seperti etanol. Sedangkan untuk senyawa semipolar dapat menggunakan diklorometana atau campuran eluen polar dan nonpolar dengan perbandingan tertentu (Gauglitz dan Vo-Dinh, 2003).

Kromatografi kolom digunakan dalam analisa biomarka pada batubara karena senyawa di dalamnya merupakan senyawa kompleks, sehingga untuk memisahkannya diperlukan suatu cara



pemisahan dengan kromatografi kolom. Metode pemisahan secara kromatografi kolom digunakan (McCarthy dan Duthie, 1962) untuk memisahkan asam lemak bebas dari asam lemak jenis lainnya yang terdapat dalam sampel campuran lemak. Proses pemisahan kromatografi kolom dilakukan dengan kolom basah yaitu menggunakan fasa diam yang telah diimpregnasi dengan larutan KOH dalam isopropanol (IPA). Sampel tersebut dipisahkan dalam tiga fraksi besar, yaitu fraksi netral, asam dan polar. Eluen yang dipakai untuk menurunkan fraksi netral ialah dietil eter, fraksi asam dengan 2 % asam format dalam dietil eter, dan fraksi polar dengan campuran  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$  (65:25:4). Fraksi-fraksi tersebut akan dianalisa lebih lanjut menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi yang diinginkan (Burhan dkk., 2002; McCarthy dan Duthie, 1962).

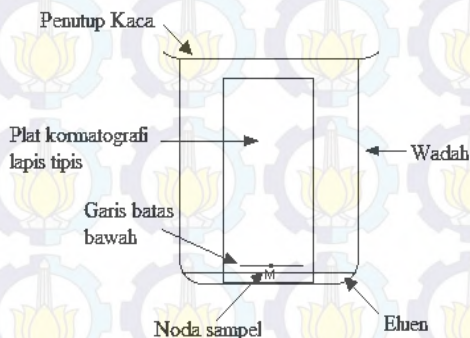
Metode kromatografi kolom juga digunakan untuk memisahkan senyawa biomarka dalam fraksi hidrokarbon jenuh, aromatik, dan komponen hetero (senyawa yang mengandung N,S, atau O). Fraksi hidrokarbon jenuh diturunkan dengan menggunakan eluen petroleum eter, fraksi aromatik dengan sikloheksana: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:2), dan fraksi komponen hetero dengan metanol:kloroform (1:1) (Devic dan Popovic, 2013 ; Strong dkk., 2012 ).

### 2.5.2.2 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan kromatografi yang banyak digunakan untuk analisa kualitatif. Fasa diam pada kromatografi lapis tipis terdistribusi sempurna pada media support seperti kaca atau plat alumunium. Sampel diletakkan pada plat bagian bawah, kemudian terbawa bersama eluen yang merupakan fasa gerak dari kromatografi lapis tipis. Prinsip kerjanya berdasarkan kepolaran dari senyawa terhadap eluen. Jarak perpindahan sampel yang terbawa eluen dibandingkan jarak eluen pada plat disebut faktor retardasi ( $R_f$ ) (Christian, 2004) yang dituliskan pada persamaan 2.1. Faktor retardasi berguna dalam analisa batubara untuk menentukan batas pemisahan senyawa biomarka (Priyanti, 2014; Saputri, 2014; Subandi, 2014).

$$R_f = \frac{\text{Jarak noda yang terbawa eluen}}{\text{Jarak eluen}} \quad (2.1)$$

Fasa diam dari kromatografi lapis tipis yang paling sering digunakan yaitu silika gel, alumina, dan bubuk selulosa. Silika gel memiliki partikel yang mengandung gugus hidroksil pada permukaannya yang akan mengikat molekul yang bersifat polar. Fasa gerak atau eluen dari kromatografi lapis tipis didasarkan pada senyawa yang akan dipisahkan. Senyawa yang nonpolar biasanya menggunakan eluen n-heksana. Hasil pemisahan dari kromatografi lapis tipis dapat dideteksi dengan sinar ultraviolet untuk senyawa aromatik ataupun menggunakan reagen pewarna untuk senyawa nonfluoresen (Christian, 2004). Skema alat kromatografi dapat dilihat pada Gambar 2.16.



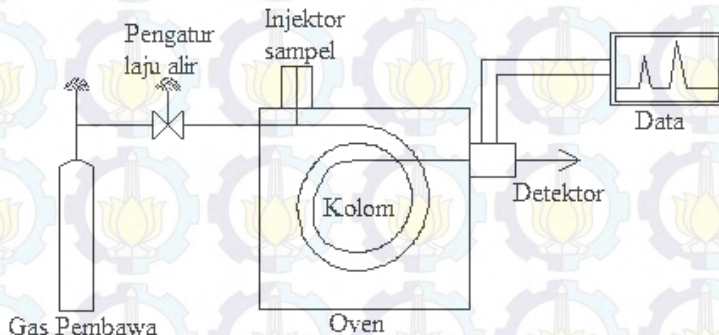
Gambar 2. 16 Skema alat kromatografi lapis tipis

Metode pemisahan dengan kromatografi lapis tipis telah diterapkan oleh beberapa peneliti dalam analisa biomarka batubara. Fabiańska dan Kurkiewicz, (2013) melakukan pemisahan ekstrak bitumen batubara menjadi fraksi alifatik, aromatik, dan polar dengan eluen aseton menggunakan kromatografi lapis tipis silika gel Merck, Kieselgel 60F<sub>254</sub>, 20×20 cm yang diaktifasi pada suhu 105°C (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013).

### 2.5.2.3 Kromatografi Gas – Spektrometer Massa

Kromatografi gas merupakan metode pemisahan kromatografi gas-cair. Metode ini berdasarkan pada partisi zat terlarut dalam gas sebagai fasa gerak dan zat cair dalam fasa diam yang dilapisi oleh material padat. Fasa diam yang digunakan diletakkan dalam pipa kolom yang sangat kecil. Fasa diam yang digunakan harus bersifat

inert, stabil secara termal, dan tidak bereaksi dengan cuplikan. Fasa diam yang dapat digunakan yaitu squalena untuk hidrokarbon alifatik dengan titik didih yang rendah. Sedangkan fasa gerak merupakan senyawa yang bergerak bersama gas pembawa dan dideteksi oleh detektor (Gauglitz dan Vo-Dinh, 2003). Skema alat kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.17.



Gambar 2. 17 Skema alat kromatografi gas

Spektrometer massa merupakan instrument yang digunakan untuk mengubah atom atau molekul menjadi fragmen yang bermuatan dengan adanya pengaruh medan listrik dan medan magnet. Alat tersebut dirancang dengan menggunakan perbedaan pada rasio perubahan massa ( $m/z$ ) untuk memisahkan fragmen yang satu dengan yang lainnya untuk mengetahui struktur molekul. Molekul mempunyai pola fragmentasi yang khas yang dapat memberikan informasi secara struktural dari komponen yang diidentifikasi. Penggunaan spektrometri massa sebagai detektor dari kromatografi gas menjadi sangat berguna untuk membantu menentukan karakteristik komponen yang terpisah. Secara umum, proses yang terjadi dalam spektrometer massa meliputi pengubahan gas menjadi fase ion, memisahkan ion dalam suatu ruang atau waktu berdasarkan perbandingan massa terhadap perubahannya ( $m/z$ ) serta pengukuran jumlah ion dari masing-masing perbandingan massa terhadap perubahannya ( $m/z$ ) (Tissue, 2013).

Sistem kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) yang umum digunakan dalam analisa biomarka batubara terdiri atas



kolom kromatografi gas yang terhubung dengan spektrometer massa serta perangkat komputer. Hasil analisa biomarka dengan KG-SM berupa data kromatogram ion. Informasi keberadaann senyawa dalam biomarka diinterpretasi dari spektrum massa melalui ion fragmen yang khas pada senyawa. Beberapa senyawa dan ion fragmennya pada biomarka keton dan asam dalam batubara ditunjukkan dalam Tabel 2.1 (Bakar dkk., 2011; Burhan, 2007; Burhan dkk., 2002; Jaraula dkk., 2010; Tuo dan Li, 2005). Seiring perkembangan zaman, alat KG-SM mulai dilengkapi dengan database sehingga memudahkan analisa biomarka batubara.

Tabel 2. 1 Daftar senyawa biomarka keton dan asam serta ion fragmennya

Nama Senyawa	Ion Fragmen (m/z)
Metil keton	43, 58
Etil keton	57, 72
Norfriedel-8-en-10-on	123, 342
$\alpha$ -amiron	218
$\beta$ -amiron	218
Olean-13(18)-en-3-on	205
Fridelin	69, 273
Cerin	499
Asam 3,4-seco-friedelan-3-oat	273, 501
Asam hopanoid	191
Asam oleanolat	320, 482
Asam ursolat	320, 482

Analisa KG-SM telah dilakukan dalam identifikasi biomarka pada batubara yang berasal dari cekungan Sumatera Selatan (Amijaya dkk., 2006). Identifikasi biomarka didasarkan pada fragmentogram yang spesifik untuk senyawa tertentu. Amijaya dkk. (2006) menggunakan fragmentogram  $m/z$  191 dalam identifikasi senyawa hopanoid. Selain itu diidentifikasi senyawa 18 $\beta$ -olenan dengan fragmentogram  $m/z$  412.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Alat yang digunakan yaitu seperangkat alat ekstraksi soklet, lumpang, penyaring dengan ukuran pori 100 mesh, kolom tulip, lampu UV 256nm, kolom kromatografi, *vacuum rotary evaporator*, kromatografi gas spektroskopi masa (KGSM), gelas piala, gelas ukur serta peralatan kaca lainnya.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan yaitu sampel batubara Pit Inul Sangatta Kalimantan Timur, diklorometana, aseton, metanol, akuades, n-heksana, etil asetat, *seasand*, dietil eter, KOH, isopropanol (IPA), gas N<sub>2</sub>, bubuk Cu, silika gel (Merck TA1361234 70-230 mesh ASTM), dan kapas.

#### **3.2 Persiapan Alat dan Bahan**

Peralatan kaca dikondisikan dalam keadaan geokimia untuk menghindari kontaminasi oleh lemak dan air. Peralatan kaca seperti gelas piala, gelas ukur, peralatan soklet, botol vial dicuci dengan air hingga bersih kemudian dibilas menggunakan aseton dan dibiarkan sampai kering. Peralatan yang sudah dikondisikan secara geokimia disimpan dengan cara dibungkus alumunium foil. Peralatan seperti pipet dicuci menggunakan kloroform dengan cara disoklet selama 48 jam.

Bahan yang digunakan seperti kapas, silika, *seasand*, dan *celite* juga dikondisikan geokimia dengan dicuci dalam soklet selama 48 jam. Pelarut yang digunakan seperti n-heksana, aseton, diklorometana, metanol, kloroform, dan etil asetat didestilasi sesuai dengan titik didihnya.

### 3.3 Ekstraksi Batubara

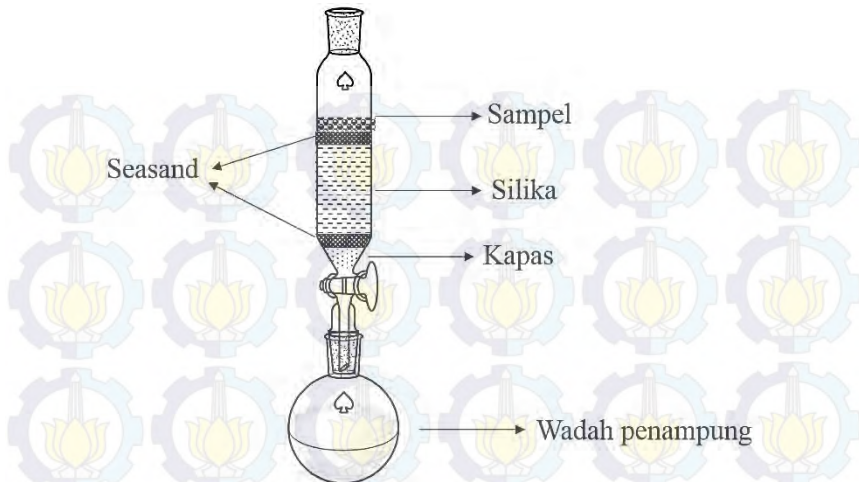
Sampel berupa batubara yang berasal dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur dikeringkan pada suhu ruang kemudian ditumbuk halus dan disaring dengan ukuran pori 120 mesh. Sampel diambil sebanyak 200 gram dan diekstrak menggunakan metode soklet dengan campuran pelarut aseton:metanol:kloroform (47:23:30) selama 48 jam. Ekstrak yang diperoleh diuapkan untuk menghilangkan pelarut dengan *vacuum rotary evaporator*. Sisa pelarut dihilangkan dengan dialiri gas N<sub>2</sub>. Ekstrak kering ditimbang untuk mendapatkan massa total senyawa organik atau TOC (*total organic compounds*).

### 3.4 Fraksinasi Ekstrak Batubara

Fraksinasi ekstrak bitumen batubara dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur dilakukan dengan metode kromatografi kolom. Kromatografi kolom disiapkan terlebih dahulu seperti berikut: Padatan KOH ditimbang sebanyak 3 mg (untuk sampel 300 mg) dilarutkan dalam 50 mL isopropanol di dalam labu evaporator. Silika gel (Merck TA1361234 70-230 mesh ASTM) sebanyak 50 g ditambahkan pada larutan KOH dalam isopropanol sampai homogen. Dietil eter ditambahkan dalam labu evaporator dan diaduk selama 5 menit. Hasil campuran silika gel dimasukkan dalam kolom dan dialiri dengan dietil eter beberapa kali untuk mencuci kelebihan IPA. Skema alat kromatografi kolom dapat dilihat pada Gambar 3.1.

Ekstrak kering batubara yang diperoleh difraksinasi menggunakan kromatografi kolom menjadi tiga fraksi yaitu netral, asam, dan polar. Fraksi netral dielusi dengan eluen dietil eter, fraksi asam dengan asam format 2% dalam dietil eter, dan fraksi polar dengan campuran kloroform:metanol:air (60:25:4). Hasil fraksinasi yang diperoleh masing-masing diuapkan menggunakan *vacuum rotary evaporator* pada kondisi suhu 45°C dan 150rpm. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas N<sub>2</sub>.



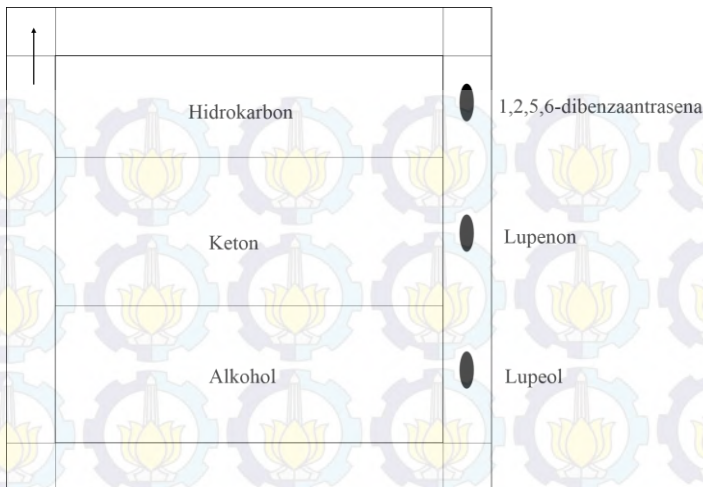


Gambar 3.1. Skema alat kromatografi kolom

### 3.5 Pemisahan Fraksi Netral

Fraksi netral yang diperoleh difraksinasi kembali dengan metode kromatografi lapis tipis untuk mendapatkan fraksi keton. Plat kromatografi lapis tipis yang digunakan yaitu plat silika 60 F<sub>256</sub> Merck, 20×20 cm. Sebelum digunakan plat diaktifasi terlebih dahulu dengan cara dielusi menggunakan etil asetat hingga melebihi batas garis atas. Plat dikeluarkan dari chamber saat eluen sudah melebihi garis atas dan diletakkan secara terbalik pada penyangga. Plat dikeringkan dalam lemari asam kemudian dilihat dengan menggunakan sinar ultraviolet untuk mengetahui pengotor dan digaris batas pengotor. Plat dibungkus dengan aluminium foil dan diaktifasi pada suhu 105°C selama 4 jam.

Fraksi netral yang didapatkan dalam fraksinasi dengan kromatografi kolom dilarutkan dalam 10 mL kloroform. Sampel ditotolkan pada garis bawah plat dan dimasukkan dalam chamber yang sudah dijenuhkan dengan eluen yang akan digunakan yaitu diklorometana. Skema pemisahan fraksi netral pada kromatografi lapis tipis dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Skema pemisahan fraksi netral dengan kromatografi lapis tipis

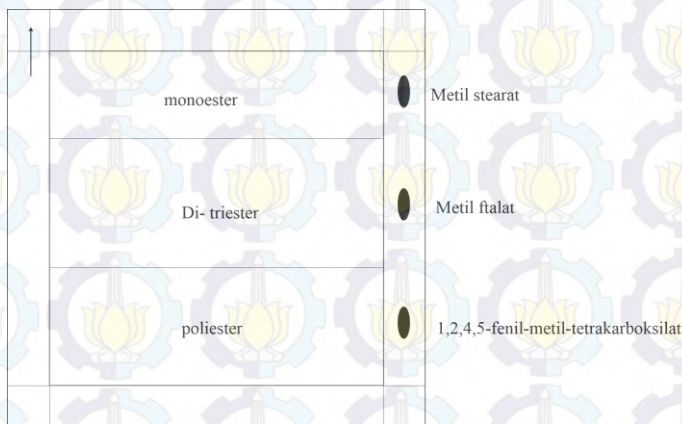
Plat KLT diangkat dari chamber saat eluen sudah mencapai batas dan dikeringkan pada suhu ruang. Noda sampel dilihat di bawah sinar ultra-violet dan ditandai berdasarkan senyawa pembanding pada masing-masing fraksi. Batas fraksi hidrokarbon ditentukan berdasarkan senyawa pembanding DBA (1,2,5,6-dibenzaantrasena), fraksi keton dengan lupenon, dan fraksi alkohol dengan lupeol. Hasil pemisahan dikerok dan diekstrak dengan menggunakan pelarut diklorometana. Ekstrak fraksi dikeringkan dengan menggunakan *vacuum rotary evaporator*. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas  $N_2$ .

### 3.6 Esterifikasi Fraksi Asam

Sebanyak 105 mg fraksi asam hasil fraksinasi bitumen dengan metode kromatografi kolom ditambahkan dengan  $BF_3/MeOH$  sebanyak 1 mL hingga seluruh sampel terendam. Campuran dibiarkan bereaksi selama 12 jam pada suhu kamar. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas  $N_2$  sehingga sampel diperoleh dalam keadaan kering.

### 3.7 Fraksinasi Hasil Esterifikasi

Sebanyak 100 mg hasil esterifikasi fraksi asam dilarutkan dalam 10 mL diklorometana. Sampel ditotolkan pada plat KLTP yang sudah diaktifasi dan dielusi menggunakan diklorometana. Skema pemisahan fraksi ester dapat dilihat pada gambar 3.3. Plat KLT diangkat dari chamber saat eluen sudah mencapai batas dan dikeringkan pada suhu ruang. Noda sampel dilihat di bawah sinar ultra-violet dan ditandai berdasarkan senyawa pembanding pada masing-masing fraksi. Batas fraksi monoester ditentukan berdasarkan senyawa pembanding metil stearat, fraksi di- triester dengan metil flalat, dan fraksi poliester dengan 1,2,4,5-fenil-metil-tetrakarboksilat. Hasil pemisahan dikerok dan diekstrak dengan menggunakan pelarut diklorometana. Ekstrak fraksi dikeringkan dengan menggunakan *vacuum rotary evaporator*. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas  $N_2$ .



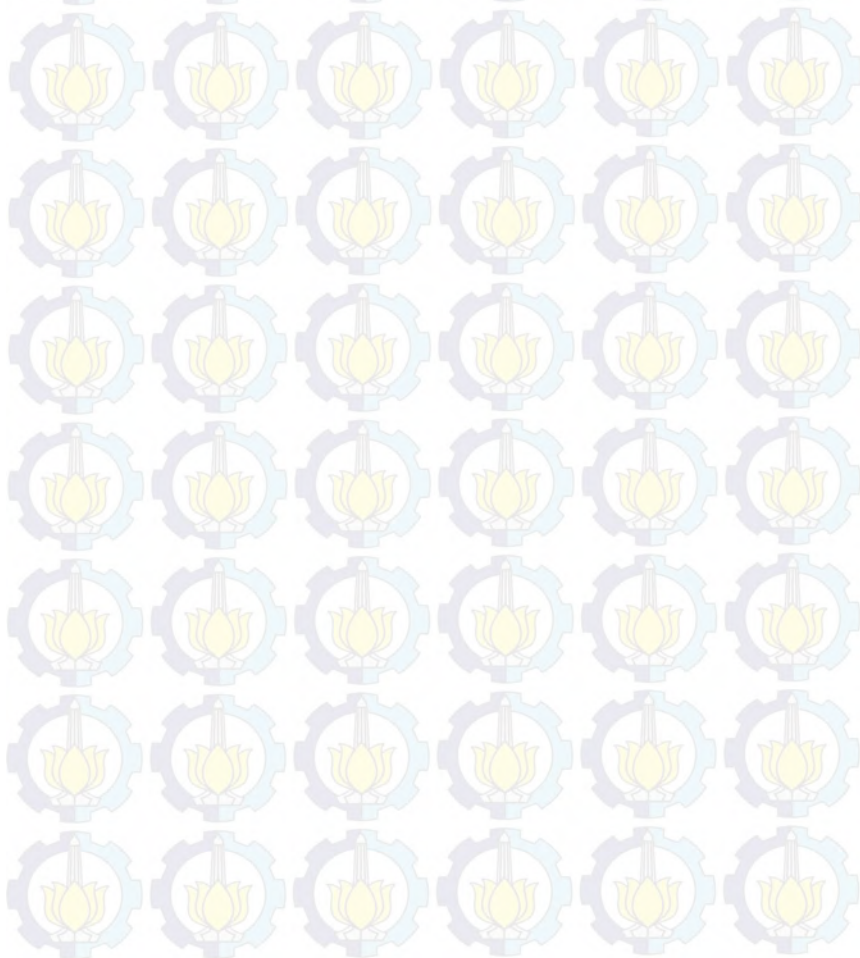
Gambar 3.3 Skema pemisahan fraksi asam sebagai ester dengan kromatografi lapis tipis

### 3.8 Analisa Fraksi Keton dan Fraksi Monoester

Fraksi keton dan monoester hasil fraksinasi dengan metode kromatografi lapis tipis dianalisa dengan menggunakan kromatografi gas spektroskopi massa Agilent 122-5561. Kromatografi gas menggunakan kolom DB-5 MS, 60 m × 0,25 mm



$\times 0,1 \mu\text{m}$ , 70 eV. Gas pembawa yang digunakan yaitu Helium dengan laju alir 40 mL/menit. Kontrol temperatur isothermal pada 70°C selama 1 menit. Kenaikan temperatur dari 70-150°C diprogram dengan laju 10°C/menit, dari 150-290°C dengan laju 2°C/menit, dan dari 290-315°C dengan laju 5°C/menit. Temperatur ditahan pada suhu 315°C selama 6 menit.



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Analisa Kalori Batubara Pit Inul

Batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur dilakukan analisa kalori untuk mengetahui nilai kalori batubara. Analisa kalori dilakukan dengan menggunakan bom kalorimetri. Hasil analisa didapatkan nilai kalori batubara Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur sebesar 4379 kkal/kg. Berdasarkan nilai kalorinya batubara ini digolongkan dalam batubara sub-bituminus yang termasuk dalam batubara berperingkat rendah (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).

#### 4.2 Ekstraksi Batubara

Proses ekstraksi batubara dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi padat-cair dengan perangkat sokhlet. Sebanyak 200 gram batubara dengan ukuran 120 mesh diekstrak dengan campuran pelarut azeotrop aseton:metanol:kloroform (47:23:30) sebanyak 750 mL. Campuran azeotrop memiliki titik didih yang lebih rendah dari senyawa murninya sehingga proses ekstraksi tidak memerlukan suhu yang tinggi agar senyawa ekstrak tidak rusak. Proses ekstraksi dilakukan selama 48 jam agar hasil ekstrak maksimal (Farhaduzzaman dkk., 2012).

Hasil ekstrak yang diperoleh berupa larutan kecoklatan gelap yang masih bercampur dengan pelarut. Larutan tersebut dimasukkan dalam labu evaporasi dan diuapkan dengan *vacuum rotary evaporator* didapatkan sebanyak 4,2510 gram ekstrak kering dengan rendemen 2,13%.

#### 4.3 Fraksinasi Ekstrak Batubara

Ekstrak batubara yang diperoleh dari hasil ekstraksi difraksinasi dengan kromatografi kolom menggunakan silika gel sebagai fasa diam. Tujuan dari fraksinasi ini untuk memperoleh fraksi netral, fraksi asam, dan fraksi polar. Metode ini dilakukan berdasarkan

sifat kepolaran dari masing-masing fraksi terhadap eluen yang digunakan (Harris, 2007).

Fraksinasi kolom dilakukan dengan kromatografi kolom silika gel yang telah dijenuhkan dengan KOH dan isopropil alkohol. Silika gel yang bersifat polar digunakan sebagai penjerat di kolom karena memiliki luas permukaan yang cukup besar dengan aktifitas kimia yang kecil. KOH dan isopropil alkohol digunakan untuk menciptakan suasana basa agar fraksi asam yang terdapat pada ekstrak batubara dapat terikat (McCarthy dan Duth, 1962).

Elusi pertama menggunakan eluen dietil eter untuk menurunkan fraksi netral dan dihentikan setelah eluat yang turun bening. Monitoring juga dapat dilakukan dengan menggunakan KLTP sampai noda eluat yang turun tidak dapat menimbulkan noda atau sama dengan noda eluen yang digunakan. Fraksi netral yang diperoleh berwarna coklat kekuningan dan semakin pudar seiring bertambahnya pelarut.

Elusi kedua menggunakan eluen berupa larutan asam format 2% dalam dietil eter untuk menurunkan fraksi asam. Fraksi asam yang semula terikat pada basa, yaitu KOH membentuk garam kalium karboksilat ( $\text{RCOOK}$ ). Garam tersebut tidak dapat larut dalam dietil eter sehingga tidak ikut turun bersama fraksi netral saat dielusi dengan dietil eter. Gugus  $-\text{OK}$  pada garam yang terbentuk dikembalikan menjadi gugus  $-\text{OH}$  dengan penambahan asam format sebagai donor  $\text{H}^+$  (McCarthy and Duthie, 1962 ). Fraksi asam yang diperoleh berwarna kuning bening semakin pudar seiring bertambahnya pelarut.

Elusi ketiga yaitu untuk menurunkan fraksi polar. Eluen yang digunakan yaitu campuran kloroform:metanol:air (65:25:4). Kesamaan kepolaran dari eluen menyebabkan fraksi polar yang semula terjerat pada silika terelusi. Fraksi polar berwarna kecoklatan dan elusi dihentikan setelah eluat yang turun menjadi bening.

Fraksi-fraksi yang diperoleh dikeringkan dengan  $\text{N}_2$  untuk mendapatkan fraksi dalam keadaan kering. Fraksi netral yang



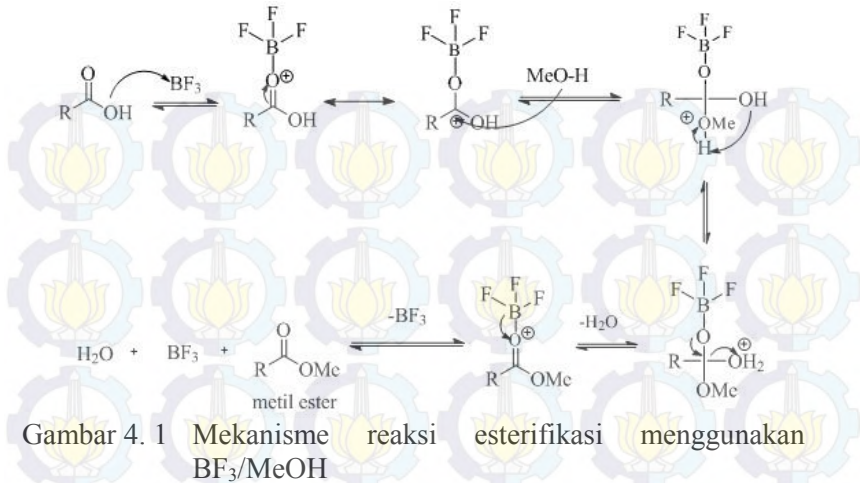
diperoleh 643,3 mg (11,26%), fraksi asam sebanyak 727,7 mg (12,73%), dan fraksi polar 4,3434 g (76,01%).

#### **4.4 Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Netral**

Fraksi netral yang didapat dari hasil fraksinasi kromatografi kolom dipisahkan kembali dengan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon, keton, dan alkohol. Sebanyak 151,2 mg ekstrak fraksi netral ditotolkan pada plat KLTP. Eluen yang digunakan yaitu diklorometana. Fraksi hidrokarbon diperoleh berdasarkan senyawa pembanding 1,2,5,6-dibenzaantrasena (DBA), fraksi keton dengan fridelin, dan fraksi alkohol dengan lupeol (Boon dkk., 1975; Subandi, 2014). Hasil fraksi hidrokarbon didapat 100,2 mg (66,27%), fraksi keton 16,5 mg (10,91%), dan fraksi alkohol 8,9 mg (5,89%).

#### **4.5 Esterifikasi Fraksi Asam**

Sebanyak 105,4 mg fraksi asam ditambahkan  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  25 tetes hingga seluruhnya terendam. Reaksi dibiarkan selama 12 jam pada suhu kamar agar seluruh asam lemak bereaksi membentuk ester (Carey, 2000). Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  (Boon dkk., 1975) dapat dilihat pada Gambar 4.1. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas  $\text{N}_2$  sehingga diperoleh sampel dalam keadaan kering. Hasil esterifikasi yang diperoleh sebesar 232,3 mg.

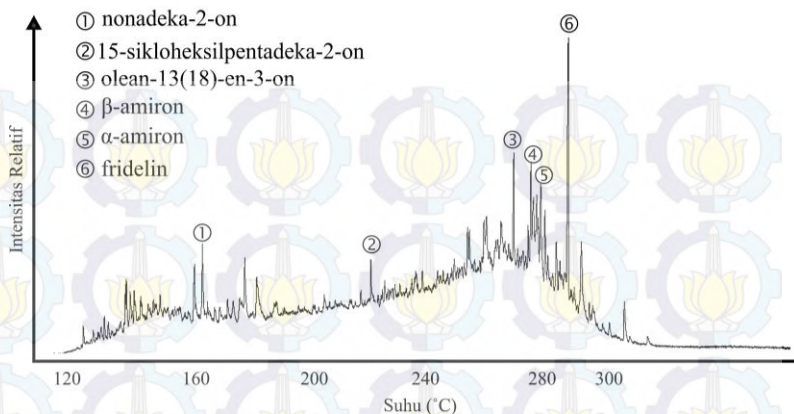


#### 4.6 Fraksinasi Sampel Ester

Sebanyak 100 mg sampel ester ditotolkan pada plat KLTP. Eluen yang digunakan yaitu diklorometana untuk mendapatkan fraksi monoester, di- triester, dan poliester. Fraksi monoester diperoleh berdasarkan senyawa pembanding metil stearat, fraksi di- triester dengan metil ftalat, dan fraksi poliester dengan 1,2,4,5-fenil-metil-tetrakarboksilat (Saputri, 2014; Skripsi dkk., 1965). Hasil fraksi monoester diperoleh 6,9 mg (6,9%), fraksi diester dan triester 2,9 mg (2,9%) dan fraksi poliester sebesar 30,5 mg (30,5%).

#### 4.7 Kandungan Senyawa Keton Batubara Pit Inul

Biomarka keton dalam batubara Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur, diidentifikasi dengan menggunakan Kromatografi Gas Spektroskopi Massa. Hasil identifikasi tersebut berupa kromatogram ion total atau *Total Ion Chromatogram* (TIC) yang menunjukkan komponen senyawa penyusun keton, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.

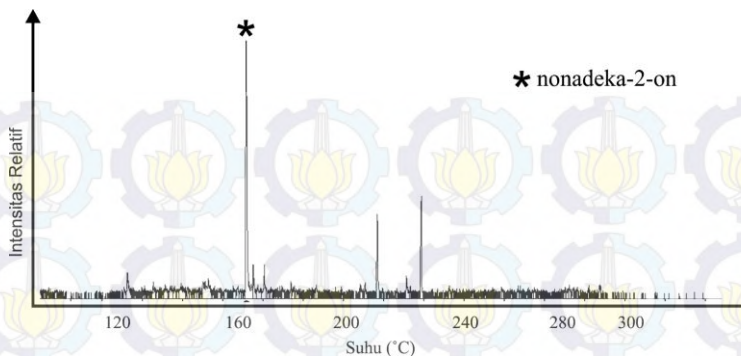


Gambar 4. 2 Kromatogram ion total fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur  
Kondisi KG/SM: kolom kapiler silika DB-5, gas pembawa Helium. Pengaturan suhu: oven diprogram dari 70°C (1 menit ditahan) sampai 150°C dengan laju 10°C/menit, kemudian 150-290°C dengan laju 2°C/menit dan 290-315°C dengan laju 5°C/menit (ditahan selama 6 menit)

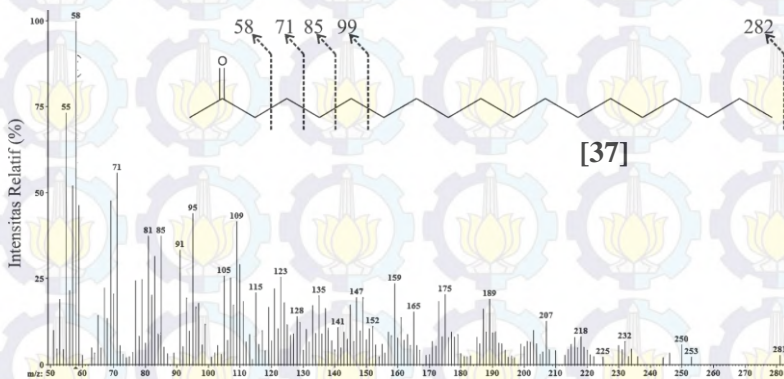
#### 4.7.1 Senyawa 2-alkanon

Keberadaan 2-alkanon dapat diidentifikasi oleh fragmentogram  $m/z$  58 untuk keton alifatik rantai lurus dan  $m/z$  83 untuk keton siklik (Jaraula dkk., 2010; Tuo dan Li, 2005). Gambar 4.3 menunjukkan fragmentogram  $m/z$  58. Hasil interpretasi pada spektrum massa  $m/z$  58 (Gambar 4.4) menunjukkan keberadaan ion fragmen  $m/z$  58 (sebagai puncak dasar), 71, 85, 99, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus  $(CH_2)^+$ , serta penambahan 15 satuan di ujung rantai akibat terlepasnya gugus  $(CH_3)^+$ . Ion fragmen  $m/z$  58 terbentuk akibat penataan ulang McLafferty (Pavia dkk., 2009) (Gambar 4.5). Selain itu ditemukan juga ion fragmen  $m/z$  57 yang merupakan pemotongan pada rantai ekor. Berdasarkan interpretasi spektrum massa, senyawa 2-alkanon yang ditemukan dalam bentuk rantai lurus diperkirakan adalah  $n$ -nonadekanon [37].

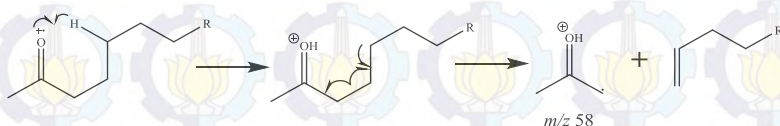




Gambar 4. 3 Fragmentogram  $m/z$  58 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur



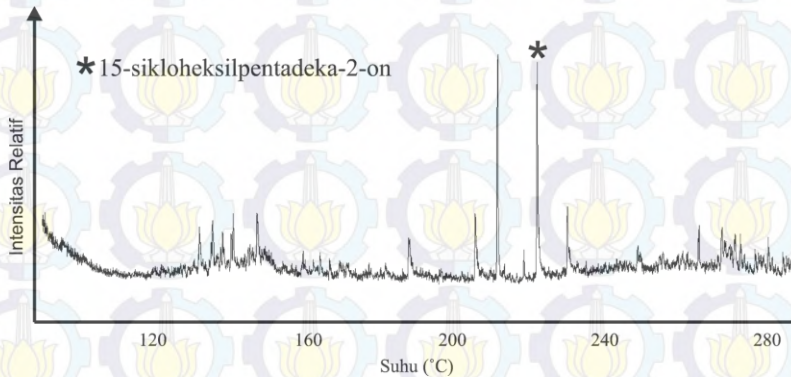
Gambar 4. 4 Spektrum massa n-nonadeka-2-on



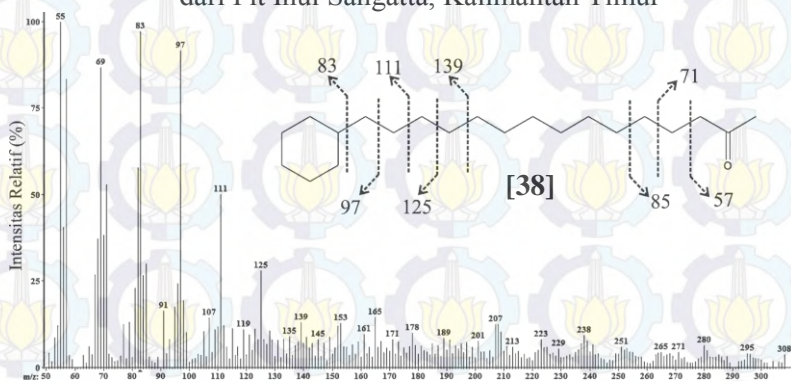
Gambar 4. 5 Reaksi penataan ulang McLafferty pada 2-alkanon

Eksploitasi pada fragmentogram  $m/z$  83 (Gambar 4.6) menunjukkan keberadaan keton siklik (Azevedo dkk., 2001; Jaraula dkk., 2010). Hasil interpretasi dari spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 diketahui adanya ion fragmen  $m/z$  83

(puncak tertinggi), 97, 111, 125, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan pada sisi rantai siklik. Selain itu diketahui adanya ion fragmen  $m/z$  57, 71, 85, dan penambahan 14 satuan pada sisi rantai yang memiliki gugus karbonil. Keton siklik yang ditemukan pada fragmentogram  $m/z$  83 diperkirakan adalah 15-sikloheksilpentadekan-2-on [38].



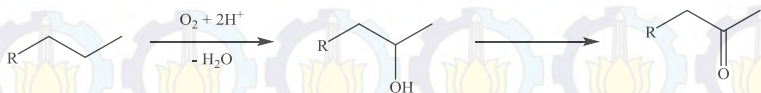
Gambar 4. 6 Fragmentogram  $m/z$  83 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur



Gambar 4. 7 Spektrum massa 15-sikloheksilpentadekan-2-on

Keberadaan senyawa 2-alkanon alifatik jenuh dan siklik yang ditemukan batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur diperkirakan merupakan hasil  $\beta$ -oksidasi dari  $n$ -alkana dengan bantuan mikroba (Gambar 4.8) (Azevedo dkk., 2001; Tuo

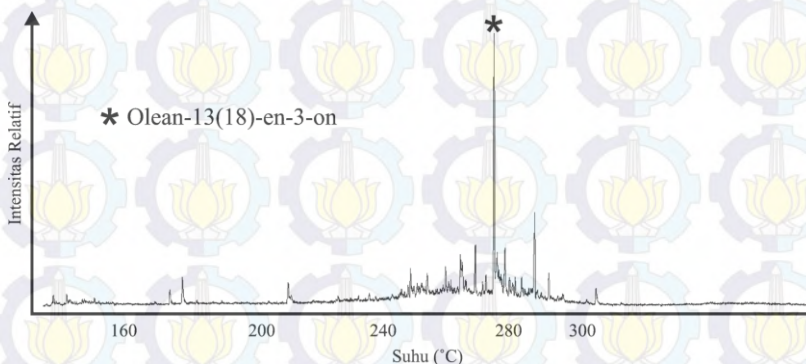
dan Li, 2005) atau berasal dari asam lemak yang mengalami dekarboksilasi (Volkman dkk., 1980).



Gambar 4. 8 Reaksi pembentukan 2-alkanon dari alkana

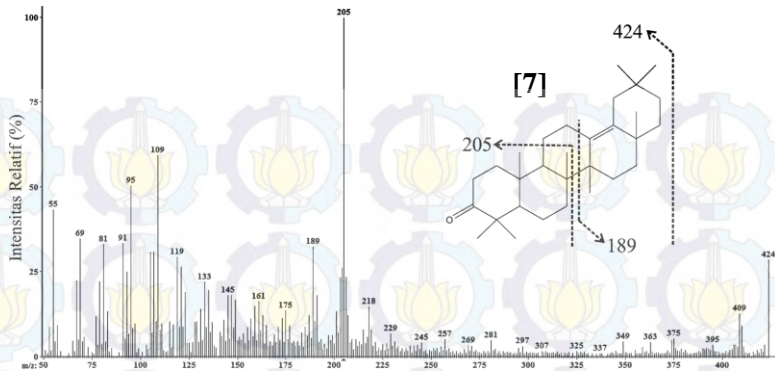
#### 4.7.2 Senyawa Keton Turunan Amirin

Senyawa keton turunan amyirin diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  205 sebagaimana interpretasi keberadaan senyawa oleanon (Burhan, 2007) (Gambar 4.9). Interpretasi dari spektrum massa  $m/z$  205 pada Gambar 4.10 menunjukkan adanya ion fragmen  $m/z$  205 yang tinggi sebagai puncak dasar dan ion fragmen  $m/z$  189 dengan berat molekul  $[M^+]$  424. Berdasarkan ion fragmen yang dianalisa diperkirakan senyawa keton tersebut yaitu olean-13(18)-en-3-on [7]. Senyawa ini merupakan turunan oleana yang terbentuk dari diagenesis  $\beta$ -amyirin [9] (Alberdi dan Lopez, 2000; Hanisch dkk., 2003).



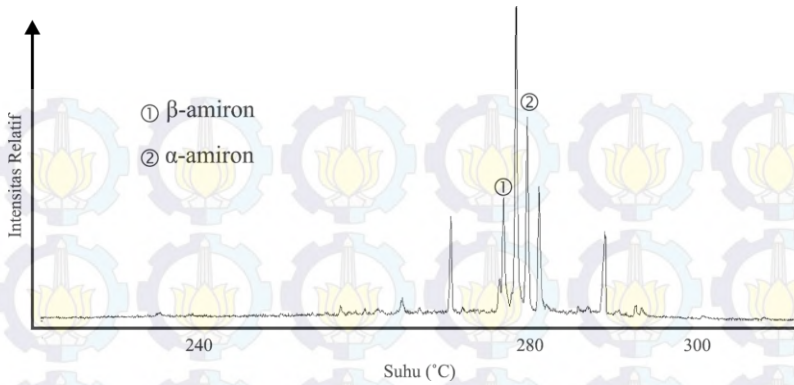
Gambar 4. 9 Fragmentogram  $m/z$  205 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur



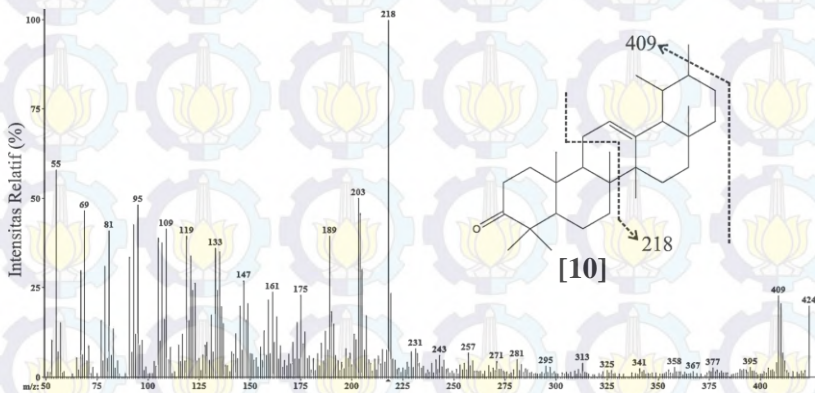


Gambar 4. 10 Spektrum massa olean-13(18)-en-3-on

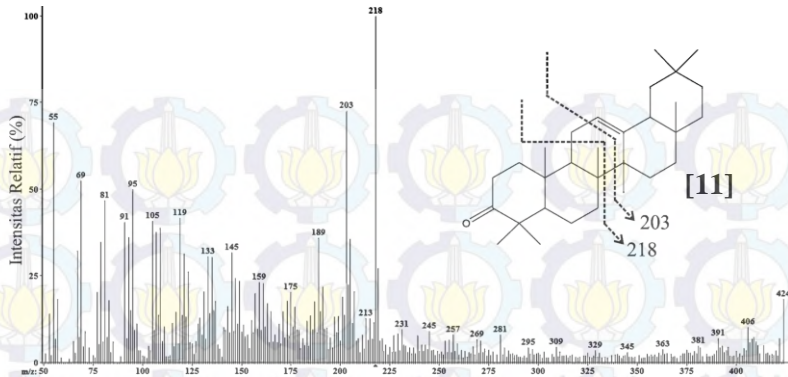
Senyawa turunan amirin lainnya yang ditemukan dalam biomarka keton yaitu senyawa amiron. Senyawa ini dapat diidentifikasi melalui fragmentogram  $m/z$  218 (Bakar dkk., 2011) (Gambar 4.11) dengan berat molekul  $[M^+]$  424. Identifikasi pada spektrum massa pertama (Gambar 4.12) menunjukkan bahwa terdapat ion fragmen  $m/z$  203 yang lebih rendah dibandingkan dengan ion fragmen pada spektrum massa kedua (Gambar 4.13). Ion fragmen  $m/z$  409 lebih tinggi dari  $m/z$  424 pada spektrum massa pertama, sedangkan pada spektrum massa kedua ion fragmen  $m/z$  409 lebih rendah dari  $m/z$  424. Hasil analisa tersebut menunjukkan bahwa senyawa pada spektrum massa pertama adalah senyawa  $\beta$ -amiron [11] dan spektrum massa kedua adalah  $\alpha$ -amiron [10]. Senyawa  $\beta$ -amiron [11] diturunkan dari  $\beta$ -amirin [9] sedangkan senyawa  $\alpha$ -amiron [10] diturunkan dari  $\alpha$ -amirin [12]. Senyawa amirin merupakan senyawa yang berasal dari oksida squalena yang terdapat dalam lilin daun tanaman tingkat tinggi. Keberadaan senyawa amiron mengindikasikan bahwa sumber bahan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi di lingkungan tropis (Alberdi dan Lopez, 2000 ; Bakar dkk., 2011; Fang Yu dkk., 2013; Hanisch dkk., 2003; Volkman dkk., 1980).



Gambar 4. 11 Fragmentogram  $m/z$  218 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur



Gambar 4. 12 Spektrum massa  $\alpha$ -amiron

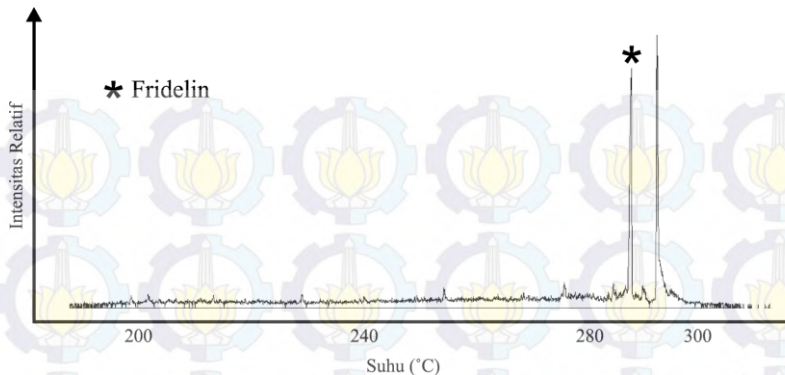


Gambar 4. 13 Spektrum massa  $\beta$ -amyrone

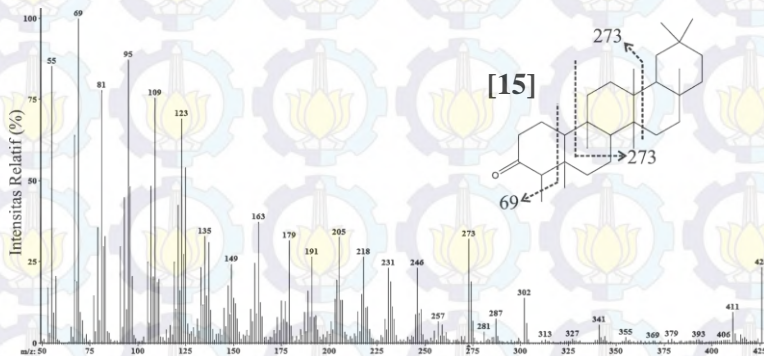
#### 4.7.3 Senyawa Fridelin

Informasi sumber bahan organik batubara berasal dari tanaman darat tingkat tinggi juga diperkuat dengan keberadaan senyawa turunan fridelan. Senyawa ini diidentifikasi dari fragmentogram  $m/z$  69 dan 273 (Bakar dkk., 2011) (Gambar 4.14). Eksploitasi spektrum massa pada Gambar 4.15 menunjukkan adanya ion fragmen  $m/z$  411  $[M^+ - 15]$  yang menandakan lepasnya gugus  $(CH_3)^+$ . Ion fragmen  $m/z$  69 pada spektrum massa menunjukkan adanya fragmen gugus karbonil yang terdapat pada karbon rantai siklik. Berdasarkan analisa ion fragmen pada spektrum massa diperkirakan senyawa turunan fridelan pada fraksi keton adalah senyawa fridelan-3-on (fridelin) [15].





Gambar 4. 14 Kromatogram massa  $m/z$  273 fraksi keton batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur

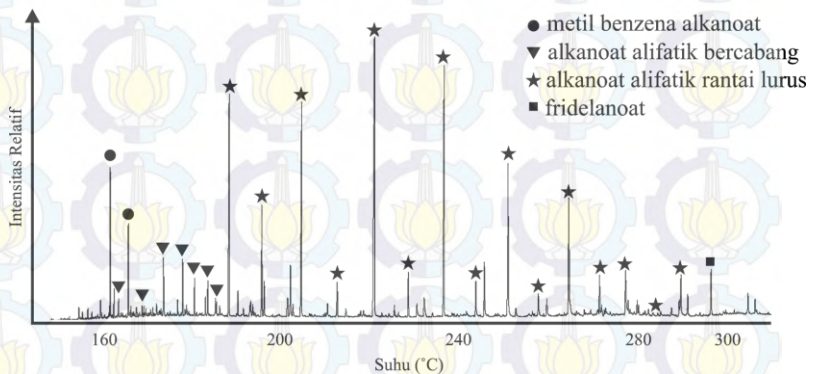


Gambar 4. 15 Spektrum massa fridelin (fridelan-3-on)

Biomarka keton yang teridentifikasi pada sampel batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur adalah senyawa 2-alkanon dalam n-nonadeka-2-on [37] dan 15-sikloheksilpentadekan-2-on [38] yang merupakan senyawa hasil oksidasi alkana oleh bakteri. Selain itu juga ditemukan senyawa keton yang berasal dari tanaman tingkat tinggi berupa olean-13(18)-en-3-on [7] dan fridelan-3-on [15]. Berdasarkan biomarka keton yang diperoleh dapat diperkirakan bahwa sumber bahan organik batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur berasal dari tanaman tingkat tinggi yang terpendam pada lingkungan teroksidasi dengan keterlibatan bakteri selama proses diagenesis.

#### 4.8 Kandungan Senyawa Asam Karboksilat sebagai Monoester Batubara Pit Inul

Biomarka asam karboksilat diidentifikasi dengan KGSM sebagai metil ester. Hal ini disebabkan oleh sifat dari ester yang volatil, sedangkan asam karboksilat merupakan asam lemak yang sulit menguap sehingga akan menyumbat kolom KGSM saat analisa (Harris, 2007). Kromatogram total biomarka asam karboksilat sebagai monoester dalam batubara Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur ditunjukkan pada Gambar 4.16.

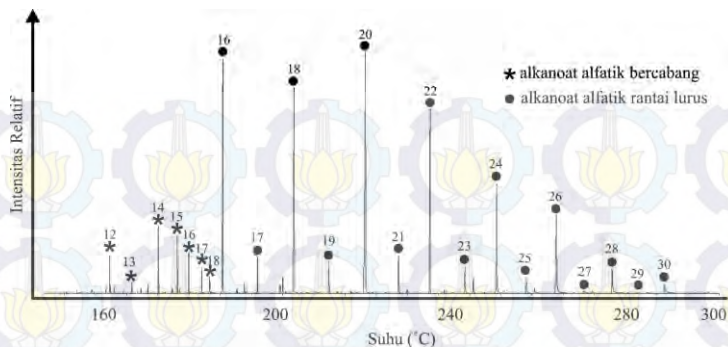


Gambar 4. 16 Kromatogram ion total fraksi asam sebagai monoester batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur

Kondisi KG/SM: kolom kapiler silika DB-5, gas pembawa Helium. Pengaturan suhu: oven diprogram dari 70°C (1 menit ditahan) sampai 150°C dengan laju 10°C/menit, kemudian 150-290°C dengan laju 2°C/menit dan 290-315°C dengan laju 5°C/menit (ditahan selama 6 menit)

##### 4.8.1 Senyawa Karboksilat Alifatik

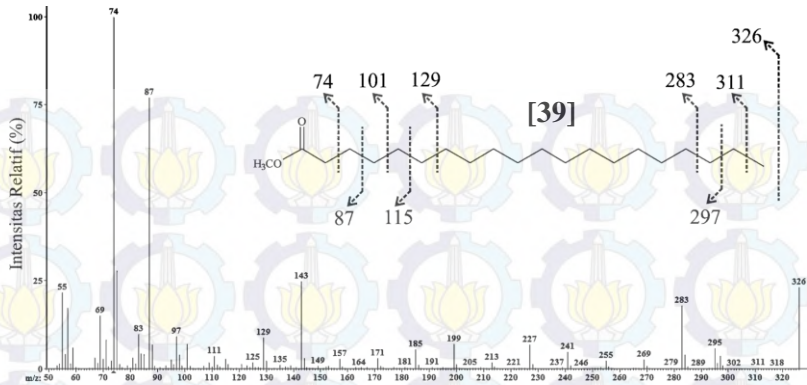
Senyawa karboksilat alifatik berupa alkanolat rantai lurus dan alkanolat bercabang diidentifikasi dengan fragmentogram  $m/z$  74 (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Matsuda dan Koyama, 1977) (Gambar 4.17).



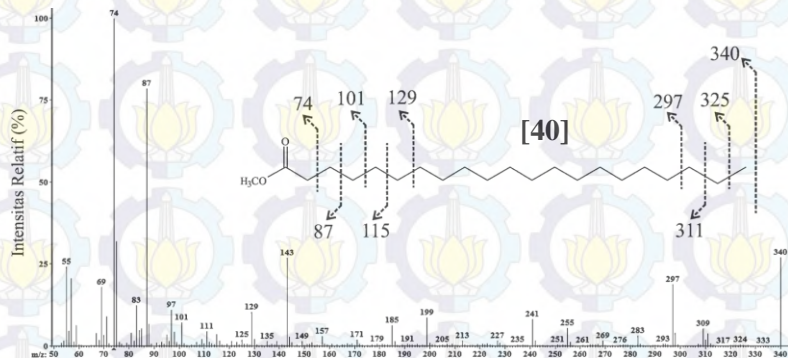
Gambar 4. 17 Fragmentogram  $m/z$  74 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur

Senyawa metil alkanoat rantai lurus dikenali dengan ion fragmen  $m/z$  74 (sebagai puncak dasar), 87, 101, 115, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus  $(CH_2)^+$ , serta penambahan 15 satuan di ujung rantai akibat terlepasnya gugus  $(CH_3)^+$ . Contoh spektrum massa pada metil alkanoat rantai lurus ditunjukkan pada Gambar 4.18 dan Gambar 4.19. Kedua spektrum massa tersebut menunjukkan adanya ion fragmen  $m/z$  74, 87, 101, dan penambahan 14 satuan pada sisi gugus karboksilat. Selain itu diketahui adanya ion fragmen  $m/z$  57, 71, 85, 99, dan penambahan 14 satuan yang menunjukkan fragmen pada sisi ekor rantai karbon. Gambar 4.18 diidentifikasi berat molekul senyawa  $[M^+]$  326 yang diperkirakan adalah senyawa metil ikosanoat [39], sedangkan Gambar 4.19 diidentifikasi berat molekul senyawa  $[M^+]$  340 yang diperkirakan adalah senyawa metil henikosanoat [40].



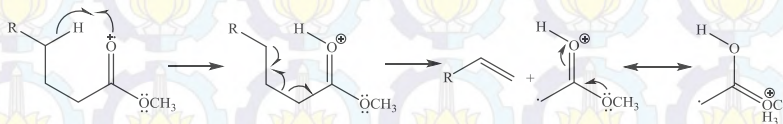


Gambar 4. 18 Spektrum massa metil ikosanoat



Gambar 4. 19 Spektrum massa metil henikosanoat

Puncak dasar ion fragmen  $m/z$  74 pada alkanoat alifatik merupakan pemecahan- $\alpha$  dan penataan ulang McLafferty gugus metil ester (Gambar 4.20) (Pavia dkk., 2009).

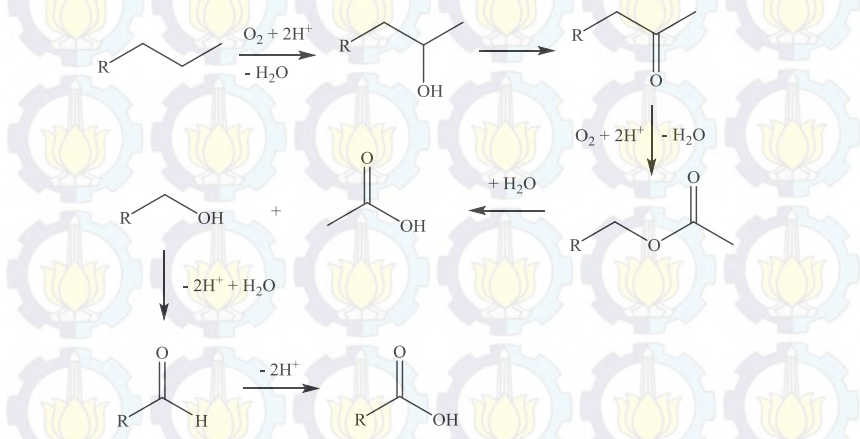


Gambar 4. 20 Penataan ulang McLafferty gugus metil ester

Senyawa alkanoat rantai lurus yang diidentifikasi yaitu asam karboksilat rantai panjang dengan rantai karbon dari  $n$ -C<sub>16</sub> sampai

*n*-C<sub>30</sub>. Senyawa karboksilat dengan jumlah rantai karbon genap lebih dominan dibandingkan asam karboksilat dengan jumlah rantai karbon ganjil. Informasi ini menunjukkan bahwa sumber bahan organik diperkirakan berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Simoneit, 1977). Senyawa karboksilat yang terdapat dalam biomarka batubara Miosen Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur tidak jauh berbeda dengan yang ditemukan pada lilin tanaman yaitu asam lemak dengan rantai karbon genap yang lebih dominan sesuai dengan jalur pembentukan asam lemak dalam tumbuhan (Parrish dkk., 2000; Simoneit, 1977). Hal ini dapat memberikan informasi bahwa senyawa yang terdapat dalam batubara tidak mengalami banyak perubahan dari sumber bahan organiknya.

Senyawa karboksilat rantai lurus yang terdapat pada batubara juga diperkirakan berasal dari *n*-alkana yang membentuk asam lemak pada lingkungan pengendapan oksidatif yang melibatkan mikroorganisme pendegradasi. Senyawa *n*-alkana dioksidasi membentuk alkohol sekunder kemudian menjadi asam karboksilat melalui pembentukan senyawa aldehid dengan terjadinya dehidrogenasi (Gambar 4.21) (Okoh, 2006).

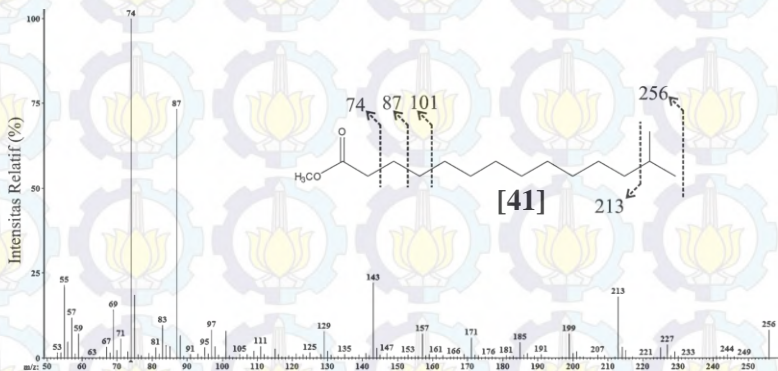


Gambar 4. 21 Reaksi pembentukan asam karboksilat dari alkana

Informasi yang diperoleh dari keberadaan senyawa karboksilat rantai lurus menunjukkan bahwa sumber bahan organik dari

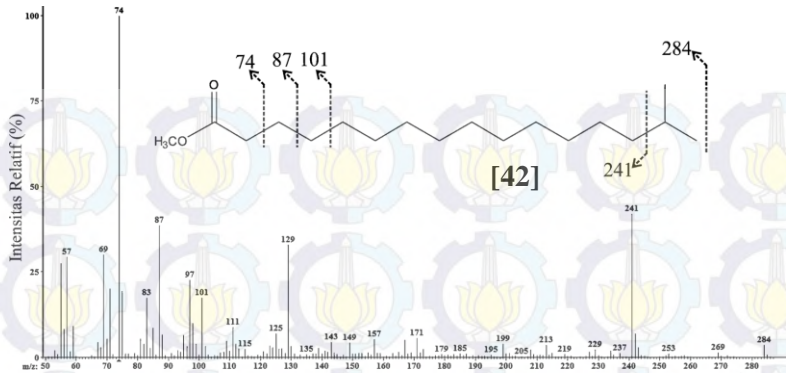
batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan lingkungan pengendapan oksidatif.

Keberadaan alkanoat bercabang dapat dilihat dari interpretasi spektrum massa  $m/z$  74 yang menunjukkan ion fragmen  $m/z$   $[M^+ - 43]$  yang tinggi dibandingkan dengan ion fragmen  $m/z$   $[M^+]$ . Hal ini menunjukkan bahwa terdapat percabangan di ujung rantai karbon (-iso). Fragmen tersebut lebih stabil saat kehilangan gugus -iso dibandingkan fragmen  $[M^+]$  (Matsuda dan Koyama, 1977). Gambar 4.22 dan Gambar 4.23 menunjukkan spektrum massa dari karboksilat bercabang. Ion fragmen yang teridentifikasi yaitu  $m/z$  74, 87, 101, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan pada sisi gugus karboksilat. Sedangkan pada bagian ekor ditemukan ion fragmen  $m/z$   $[M^+ - 43]$  yang lebih tinggi dibandingkan  $m/z$   $[M^+]$ . Selain itu pada bagian ekor dikenali dengan adanya ion fragmen  $m/z$  57, 71, 85, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan dengan intensitas yang kecil. Spektrum massa Gambar 4.22 menunjukkan berat molekul senyawa  $[M^+]$  256 yang diperkirakan senyawa metil 13-metiltetradekanoat [41]. Sedangkan spektrum massa Gambar 4.23 dengan  $[M^+]$  284 senyawa yang diduga adalah metil 15-metilheksadekanoat [42].



Gambar 4. 22 Spektrum massa metil 13-metiltetradekanoat





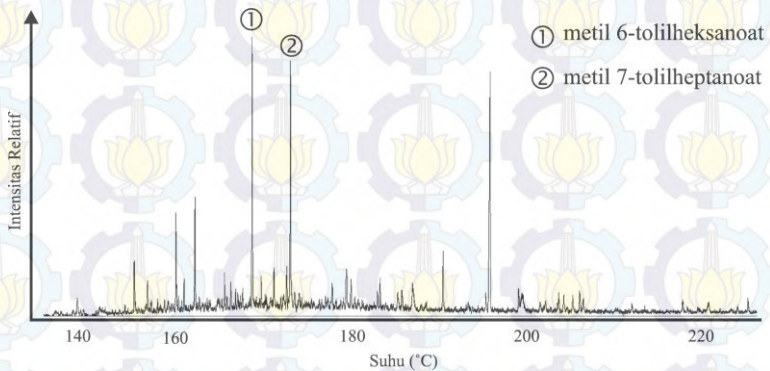
Gambar 4. 23 Spektrum massa metil 15-metilheksadekanoat

Senyawa metil alkanolat bercabang yang dapat diidentifikasi adalah iso-karboksilat dengan rantai karbon pendek yaitu  $C_{12}$  sampai  $C_{18}$ , dengan kelimpahan  $C_{14}$  sebagai komponen mayoritas. Senyawa ini merupakan senyawa karakteristik yang ditemukan pada bakteri (Haug dkk., 1971; Saputri, 2014) sehingga diperkirakan bahwa selama pembentukan batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur terdapat keterlibatan bakteri.

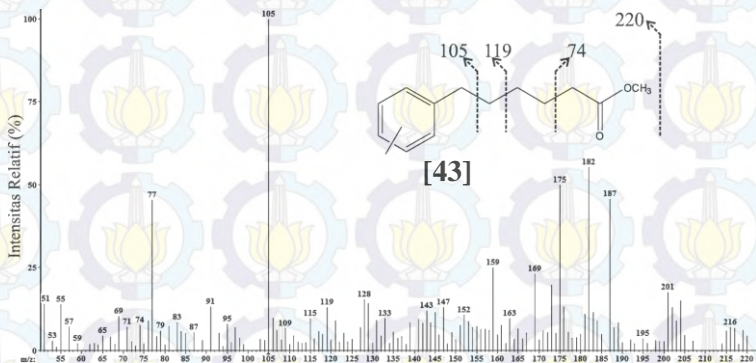
#### 4.8.2 Senyawa Karboksilat Aromatik

Salah satu senyawa karboksilat aromatik yang dapat ditemukan dalam batubara yaitu turunan metil benzena. Eksploitasi fragmentogram  $m/z$  105 (Gambar 4.24) menunjukkan keberadaan turunan senyawa metil benzena dalam monoester (Garcette-Lepecq dkk., 2000). Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.25 dan Gambar 4.26 menunjukkan adanya ion  $m/z$  105 yang paling tinggi kemudian ion  $m/z$  91 dan 77 yang mendukung bahwa senyawa tersebut memiliki gugus benzena dengan satu substituen metil. Ion fragmen  $m/z$  74, 83, dan 97 ditemukan dalam spektrum massa yang menunjukkan fragmentasi pada sisi gugus karboksilat. Pada spektrum massa Gambar 4.25 diketahui bahwa berat molekul senyawa  $[M^+]$  220 yang diperkirakan senyawa metil 6-toluilheksanoat [43]. Sedangkan pada spektrum massa Gambar 4.26 diketahui  $[M^+]$  234 yang diperkirakan senyawa metil 7-toluilheksanoat [44]. Kehadiran biomarka alkil benzena dan turunannya menginformasikan bahwa sumber bahan organik

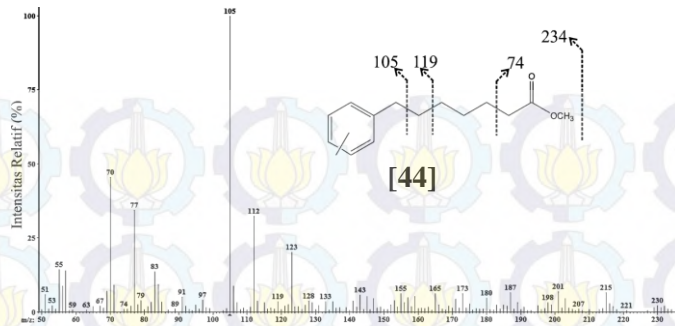
berasal dari mikroorganisme dengan prekursor senyawa karotenoid diaromatik. Pembentukan senyawa alkil benzena tersebut berasal dari proses alterasi senyawa karotenoid sebagai hasil produk selama tahap diagenesis. Degradasi karotenoid pada suhu rendah menghasilkan senyawa alkil benzena dan alkil naftalena (Haug dkk., 1971). Karotenoid merupakan pigmen yang banyak ditemukan di biosfer, tumbuhan darat, alga serta bakteri (Dong dkk., 1993; Summons dan Powell, 1987).



Gambar 4. 24 Fragmentogram  $m/z$  105 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur



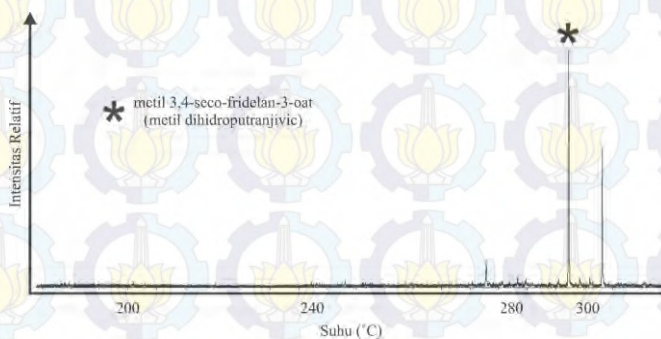
Gambar 4. 25 Spektrum massa metil 6-toluilheksanoat



Gambar 4. 26 Spektrum massa metil 7-tolulheptanoat

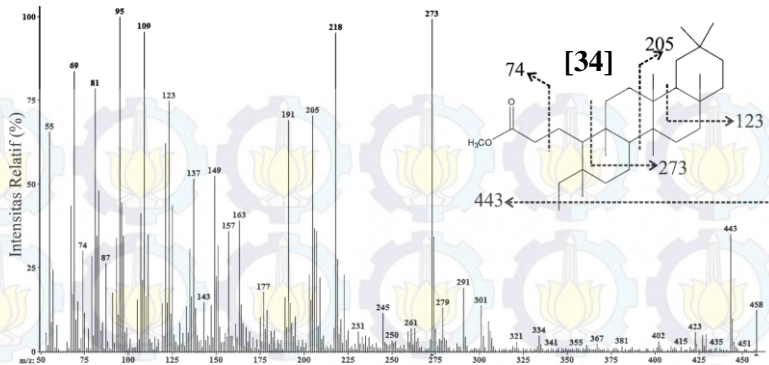
### 4.8.3 Senyawa Fridelanoat

Eksplorasi fragmentogram  $m/z$  273 (Gambar 4.27) menunjukkan keberadaan senyawa turunan fridelan pada asam lemak dalam bentuk metil fridelanoat (Bakar dkk., 2011). Berdasarkan interpretasi spektrum massa (Gambar 4.28) menunjukkan adanya ion fragmen  $m/z$  273 dan 443 dengan  $M^+$  458. Selain itu juga ditemukan ion fragmen  $m/z$  74 yang menandakan keberadaan gugus karboksilat. Perkiraan senyawa turunan fridelan pada biomarka asam yaitu metil 3,4-seco-fridelan-3-olat [34]. Senyawa ini merupakan hasil oksidasi dari fridelin. Keberadaan senyawa ini menunjukkan bahwa sumber bahan organik berasal dari tanaman darat tropis dengan lingkungan pengendapan oksidatif (Bakar dkk., 2011).



Gambar 4. 27 Fragmentogram  $m/z$  273 fraksi asam batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur





Gambar 4. 28 Spektrum massa metil 3,4-seco-friedelan-3-oat

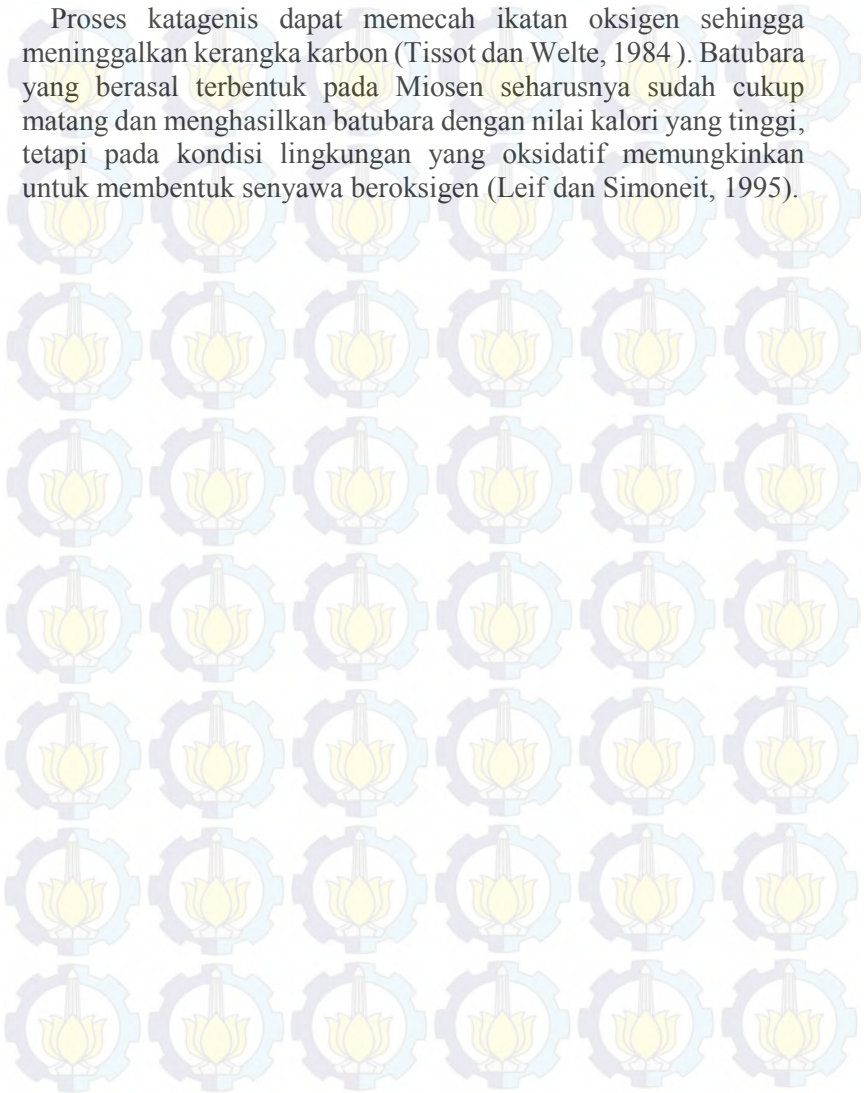
Hasil analisa biomarka asam pada alkanolat rantai lurus ( $n\text{-C}_{16}$  –  $n\text{-C}_{30}$ ) dan senyawa metil 3,4-seco-friedelan-3-oat [34] menunjukkan bahwa sumber bahan organik batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi dengan lingkungan pengendapan yang oksidatif. Keterlibatan bakteri selama pembentukan batubara diketahui berdasarkan senyawa alkanolat bercabang ( $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ ) dan senyawa alkanolat metil benzena. Hasil analisa tersebut memberikan informasi bahwa batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur berasal dari tanaman darat tingkat tinggi. Kondisi lingkungan yang oksidatif dan keterlibatan bakteri selama proses pembentukan batubara mempengaruhi keberadaan senyawa karboksilat.

#### 4.9 Kajian Biomarka dan Peringkat Batubara Pit Inul

Hasil analisa biomarka keton menunjukkan bahwa batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan lingkungan pengendapan oksik. Informasi ini diperkuat dengan hasil analisa dari biomarka asam. Kondisi lingkungan pengendapan yang cenderung oksidatif membuat batubara Pit Inul Sangatta memiliki karakter senyawa yang masih banyak berikatan dengan senyawa oksigen dalam bentuk keton maupun asam. Peringkat batubara semakin tinggi bila jumlah komponen senyawa beroksigen semakin sedikit atau senyawa hidrokarbonnya semakin tinggi. Keberadaan senyawa oksigen dapat mengurangi nilai kalori dari batubara

sehingga menurunkan kualitas batubara itu sendiri (Hunt dkk., 2002).

Proses katagenesis dapat memecah ikatan oksigen sehingga meninggalkan kerangka karbon (Tissot dan Welte, 1984 ). Batubara yang berasal terbentuk pada Miosen seharusnya sudah cukup matang dan menghasilkan batubara dengan nilai kalori yang tinggi, tetapi pada kondisi lingkungan yang oksidatif memungkinkan untuk membentuk senyawa beroksigen (Leif dan Simoneit, 1995).



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

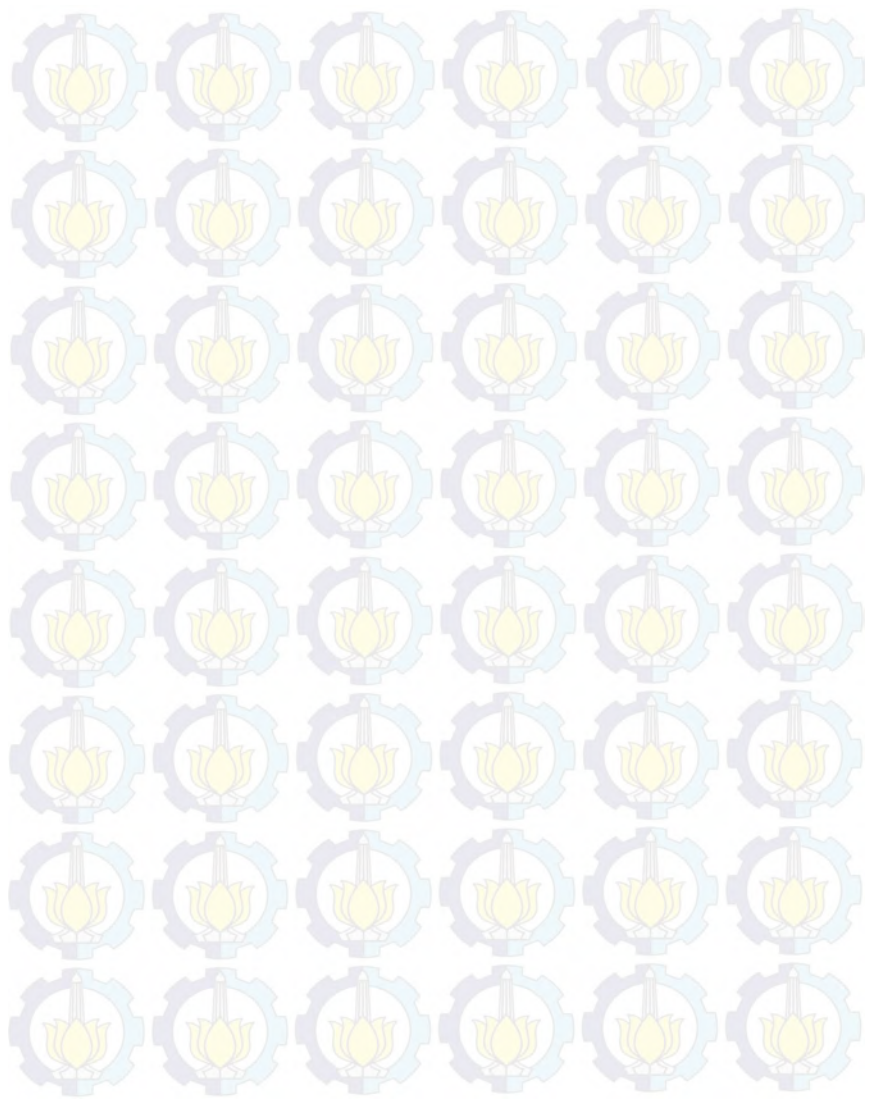
Perbedaan peringkat batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta, Kalimantan Timur dengan batubara lainnya yang berada pada formasi, cekungan dan pembentukan yang sama diperkirakan dipengaruhi oleh lingkungan pengendapan batubara. Hasil analisis pada batubara Miosen dari Pit Inul Sangatta Kalimantan timur menunjukkan batubara berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi dan kontribusi bakteri dengan kondisi lingkungan pengendapan cenderung bersifat oksidatif. Keberadaan oksigen selama proses pemendaman mempengaruhi pembentukan senyawa hidrokarbon. Kondisi ini menyebabkan terbentuknya senyawa hidrokarbon beroksigen sehingga batubara Pit Inul Sangatta tergolong berperingkat rendah.

#### 5.2 Saran

Analisis biomarka pada batubara dapat dilakukan tidak terbatas pada fraksi keton dan asam. Selain kedua fraksi tersebut pendekatan kematangan batubara dapat dilakukan melalui analisis biomarka fraksi alifatik dan aromatik. Nilai CPI (*Carbon Preference Index*) pada deret *n*-alkana dapat digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan batubara. Selain itu, kematangan batubara juga dapat dianalisa dengan menentukan isotop karbon  $\delta^{13}\text{C}$ . Analisis tersebut dapat memperkuat informasi kematangan batubara.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan.”*



## DAFTAR PUSTAKA

Alberdi M. dan Lopez L. (2000) Biomarker 18a(H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems. *J. South Am. Earth Sci.* **13**, 751–759.

Amijaya H., Schwarzbauer J. dan Littke R. (2006) Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and thermal metamorphism implications. *Org. Geochem.* **37**, 261–279.

Azevedo D. A., Zinu C. J. A., Neto F. R. A. dan Simoneit B. R. T. (2001) Possible origin of acyclic (linear and isoprenoid) and tricyclic terpane methyl ketones in a Tasmanian tasmanite bitumen. *Org. Geochem.* **32**, 443–448.

Bakar N. A., Tay K. S., Omar N. Y. M. J., Abas M. R. B. dan Simoneit B. R. T. (2011) The geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia. *Appl. Geochem.* **26**, 1433–1445.

Boon J. J., Leeuw J. W. de dan Schenck P. A. (1975) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze-I. Occurrence and significance of the fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 1559–1565.

Burhan R. Y. P. (2007) *Geokimia Organik dan Peranannya dalam Eksplorasi Bahan Bakar Fosil untuk Kesejahteraan dan Keselamatan Bangsa*. Pidato Pengukuhan untuk jabatan Guru Besar. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

- Burhan R. Y. P., Trendel J. M., Adam P., Wehrung P., Albrecht P. dan Nissenbaum A. (2002) Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4085–4101.
- Carey F. A. (2000) *Organic Chemistry*. 4th ed., McGraw Hill, Boston.
- Christian G. D. (2004) *Analytical Chemistry*., John Wiley & Sons, Inc., Washington DC.
- Cranwell P. A. (1974) Monocarboxylic Acids in Lake Sediments: Indicators, Derived from Terrestrial and Aquatic Biota, of Paleoenvironmental Trophic Levels. *Chem. Geol.* **14**, 1–14.
- Davis R. C., Noon S. W. dan Harrington J. (2007) The petroleum potential of Tertiary coals from Western Indonesia: Relationship to mire type and sequence stratigraphic setting. *Int. J. Coal Geol.* **70**, 35–52.
- Devic G. J. dan Popovic Z. V. (2013) Biomarker and micropetrographic Investigations of coal from the Krepoljin Brown Coal Basin Serbia. *Int. J. Coal Geol.* **105**, 48–59.
- Dong J.-Z., Vorkink W. P. dan Lee M. L. (1993) Origin of Long-Chain Alkylcyclohexanes and Alkylbenzenes in a Coal-Bed Wax. *Geochim. Cosmochim. Acta* **5**, 837–849.
- Fabiańska M. J. dan Kurkiewicz S. (2013) Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *Int. J. Coal Geol.* **107**, 24–44.



- Fang Yu, Thamm A. M. K., Reed D., Villa-Ruano N., Quesada A. L., Gloria E. L., Covello P. dan Luca V. D. (2013) Functional characterization of amyrin synthase involved in ursolic acid biosynthesis in *Catharanthus roseus* leaf epidermis. *Phytochemistry* **91**, 122–127.
- Farhaduzzaman M., Abdullah W. H. dan Islam M. A. (2012) Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Permian Gondwana coals from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh. *Int. J. Coal Geol.* **90-91**, 162–179.
- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I. dan Salot A. (2000) Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube delta (northwestern Black Sea). *Org. Geochem.* **31**, 1663–1683.
- Gaughlitz G. dan Vo-Dinh T. (2003) *Handbook of Spectroscopy.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Hanisch S., Ariztegui D. dan Puttmann W. (2003) The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem.* **34**, 1223–1235.
- Harris D. C. (2007) *Quantitative Chemical Analysis*. 7th ed., W.H. Freeman and Company, New York.
- Harvey D. (2000) *Modern Analytical Chemistry.*, Mc graw Hill, Boston.
- Haug P., Schnoes H. K. dan Burlingame A. I. (1971) Studies of the Acidic Components of the Colorado Green River Formation Oil Shale: Mass Spectrometric Identification of the Methyl Esters of Extractable Acids. *Chem. Geol.* **7**, 213–236.

- Hutamadi R. dan Oesman Z. (2005) Pemantauan dan Evaluasi Konservasi Sumber Daya Mineral di Daerah Kabupaten Kutai Timur, Provinsi Kalimantan Timur. *Pus. Sumber Daya Geol.* **52**, 1-11.
- Jaraula C. M. B., Brassell S. C., Morgan-Kiss R. M., Doran P. T. dan Kenig F. (2010) Origin and tentative identification of tri to pentaunsaturated ketones in sediments from Lake Fryxell, East Antarctica. *Org. Geochem.* **41**, 386–397.
- Killops S. D. dan Killops V. J. (1993) *An Introduction to Organic Geochemistry.*, Longman Scientific & Technical, New York.
- Kuangzong Q., Qiushui Y., Shaohui G., Qinghua L. dan Wei S. (1994) Chemical structure and hydrocarbon formation of the Huanxian brown coal, China. *Org. Geochem.* **21**, 333–341.
- Kvenvolden K. A. (2008) Origins of Organic Geochemistry. *Org. Geochem.* **39**, 905–909.
- Lehtonen K. dan Ketola M. (1990) Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in Sphagnum and Carex peats of various degress of humification. *Org. Geochem.* **15**, 275–280.
- Leif R. N. dan Simoneit R. T. (1995) Ketones in hydrothermal petroleums and sediment extracts from Guaymas Basin, Gulf of California. *Org. Geochem.* **23**, 889–904.
- Li M., Larter S. R., Taylor P., Jones D. M., Bowler B. dan Bjorøy M. (1995) Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Org. Geochem.* **23**, 159–167.

Matsuda H. dan Koyama T. (1977) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 777–783.

McCarthy R. D. dan Duthie A. H. (1962) A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *J Lipid Res.* **3**, 117–119.

Muhammad A. B. dan Abbott G. D. (2013) The thermal evolution of asphaltene-bound biomarkers from coals of different rank: A potential information resource during coal biodegradation. *Int. J. Coal Geol.* **107**, 90–95.

Okoh A. I. (2006) Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants. *Biotechnol. Mol. Biol.* **1**, 38–50.

Ourisson G., Albrecht P. dan Rohmer M. (1979) Palaeochemistry and Biochemistry of A Group of Natural Products. *Pure Applcation Chem.* **51**, 709–729.

Parrish C. C., Abrajano T. A., Budge S. M., Helleur R. J., Hudson E. D., Pulchan K. dan Ramos C. (2000) *The Handbook of Enviromental Chemistry.*, Springer-Verlag, Berlin.

Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S. dan Vyvyan J. R. (2009) *Introduction to Spectroscopy.* 4th ed., Brooks Cole, Nashville.

Peters K. E. dan Moldowan S. M. (1993) *The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment.*, Prentice Hall, Inc., New Jersey.



- Priyanti M. H. (2014) *Komposisi Kimia Fraksi Light Oil Produk Pencairan Batubara Pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur*. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Purwono S. (2008) *Peranan Sumber Daya Alam Berbasis Fosil bagi Kehidupan Manusia dan Cara Mengatasi Kekurangannya dengan Enhanced Oil Recovery*. Pidato Pengukuhan untuk Guru Besar. Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Rizqi R. (2012) *Pengaruh nilai kalori batubara terhadap nilai steam boiler yang dihasilkan oleh boiler jenis pipa air*. Skripsi. Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Rodrigues D. C., Vasconcellos S. P. de, Alves P. ´. B., Nascimento L. R., Filho B. ´. A. de A., Oliveira V. M. de, Manfio G. P., Neto E. enio V. dos S. dan Marsaioli A. J. (2005) Relationship between cyclohexyl-alkanoic acid and the acidothermophilic bacterium *Alicyclobacillus* spp.: Evidence from Brazilian oils. *Org. Geochem.* **36**, 1443–1453.
- Rontani J.-F., Giral P. J.-P. dan Raphel D. (1992) “Bound” 6,10,14-trimethylpentadecan-2-one: a useful marker for photodegradation of chlorophylls with a phytol ester group in seawater. *Org. Geochem.* **18**, 139–142.
- Saputri E. D. (2014) *Analisa Biomarka Asam Karboksilat sebagai Indikator Kematangan, Biodegradasi dan Migrasi Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik*. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Schenck P. A. (2008) The History of the EAOG in Relation to the Development of Organic Geochemistry. *Org. Geochem.* **39**, 899–904.

Shinn J. H. (1984) From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure. *Fuel* **63**, 1187–1198.

Simoneit B. R. T. (1977) Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 463–476.

Skripsi V. P., Smolowe A. F., Sullivan R. C. dan Barclay M. (1965) Separation of Lipid Classes by Thin-layer Chromatography. *Biochim. Biophys. Acta* **106**, 386–396.

Smith M. B. dan March J. (2007) *March's Advanced Organic Chemistry*. 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Washington DC.

Spiro C. L. dan Kosky P. G. (1982) Space-filling models for coal. 2. Extension to coals of various ranks. *Fuel*, 1080–1084.

Stefanova M., Ivanov D., Yaneva N., Marinov S., Grasset L. dan Amblès A. (2008) Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. *Org. Geochem.* **39**, 1589–1609.

Strong D. J., Flecker R., Valdes P. J., Wilkinson I. P., Rees J. G., Zong Y. Q., Lloyd J. M., Garrett E. dan Pancost R. D. (2012) Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Org. Geochem.* **49**, 68–82.

Subandi L. N. P. (2014) *Karakteristik geokimia Organik Fraksi Netral Batubara Pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur*. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

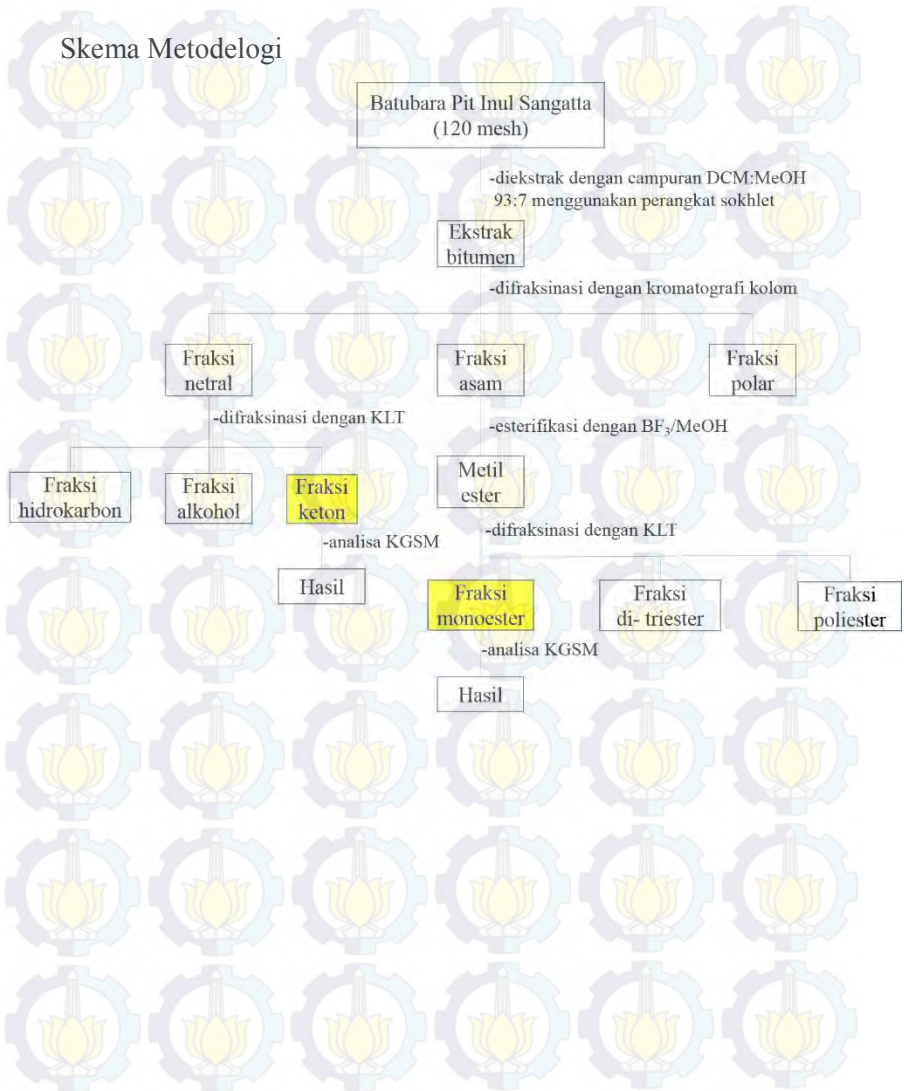
- Sukardi, Sikumbang N., Umar I. dan Sunaryo R. (1995) *Peta Geologi Lembar Sangatta, Kalimantan*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung.
- Summons R. E. dan Powell T. G. (1987) Identification of methyl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 557–566.
- Sutarno (2013) *Sumberdaya Energi*, Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Tissot B. P. dan Welte D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*., Springer-Verlag, Berlin.
- Tissue B. M. (2013) *Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria*., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Tuo J. dan Li Q. (2005) Occurrence and distribution of long-chain acyclic ketones in immature coals. *Appl. Geochem.* **20**, 553–568.
- Volkman J. K., Eglinton G., Corner E. D. S. dan Forsberg T. E. V. (1980) Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid Emiliana huxleyi. *Phytochemistry* **19**, 2619–2622.
- Walker R. dan Mastalerz M. (2004) Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking. *Int. J. Coal Geol.* **58**, 181–191.
- World Coal Institute (2005) *Sumber Daya Batubara, Tinjauan Lengkap mengenai batubara*., World Coal Institute, London.



Singkatan	Arti Singkatan
BCKA	branched-chain $\alpha$ -keto acid decarboxylase
CPI	Carbon Preference Index
DBA	Dibenz(a,h)anthracene
IPA	Isopropanol
KGSM	Kromatografi Gas Spektrometer Massa
KLT	Kromatografi Lapis Tipis
MeOH	Metanol
n-	Normal
R <sub>f</sub>	Faktor Retardasi
TIC	Total Ion Chromatogram
TOC	Total Organic Compounds
UV	Ultraviolet

## LAMPIRAN

### Skema Metodologi



## BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Pamekasan, 4 Maret 1993, dengan nama Hendra Siswanto Kusuma. Penulis merupakan anak ketiga dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Ceguk II, SMPN 4 Pamekasan, dan SMAN 3 Pamekasan. Setelah lulus dari SMA tahun 2010, penulis mengikuti ujian masuk perguruan tinggi lewat jalur Penerimaan Beasiswa Bidikmisi dan diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS dengan NRP 1410100043, selanjutnya penulis mengambil bidang riset biomarka batubara di laboratorium Geokimia Molekuler.

Penulis sempat aktif di kegiatan kemahasiswaan, seperti **Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA)** dengan jabatan anggota Departemen Riset dan Teknologi (RISTEK). Penulis juga pernah menjadi asisten praktikum kimia dasar, senyawa anorganik, kimia organik, dan sintesis senyawa organik. Penulis pernah mengikuti kegiatan seminar yang diselenggarakan oleh Jurusan Kimia FMIPA-ITS, pada ***International Seminar on Chemistry (ISoC)*** tahun 2014. Untuk keterangan lebih jelas mengenai Skripsi ini dapat menghubungi penulis melalui *e-mail* berikut: [hendra.siswanto.kusuma@gmail.com](mailto:hendra.siswanto.kusuma@gmail.com)